

Ana Silvia Scheibe

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE EMBALAGEM
BIODEGRADÁVEL DE AMIDO DE MANDIOCA E FIBRAS
USANDO A TÉCNICA DE TAPE-CASTING**

Dissertação submetida ao Curso de Pós
Graduação em Engenharia de
Alimentos da Universidade Federal de
Santa Catarina como requisito para
obtenção do título de Mestra em
Engenharia de Alimentos. Área de
concentração: Desenvolvimento de
Processos na Indústria de Alimentos.
Orientador: Prof. Dr. João Borges
Laurindo

Florianópolis, SC
2012

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Scheibe, Ana Silvia

Produção e caracterização de embalagem biodegradável de amido de mandioca e fibras utilizando a técnica de tape-casting [dissertação] / Ana Silvia Scheibe ; orientador, João Borges Laurindo - Florianópolis, SC, 2012.
131 p. ; 21cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

1. Engenharia de Alimentos. 2. Produção de filmes biodegradáveis pela técnica de tape-casting. 3. Criação de uma embalagem à base de amido e fibras. 4. Caracterização da embalagem. I. Laurindo, João Borges . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. III. Título.

Ana Silvia Scheibe

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE EMBALAGEM
BIODEGRADÁVEL DE AMIDO DE MANDIOCA E FIBRAS
USANDO A TÉCNICA DE TAPE-CASTING**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestra em Engenharia de Alimentos, área de concentração de Desenvolvimento de Processos na Indústria de Alimentos, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos.

Florianópolis, 9 de julho de 2012.

Prof., Dr. João Borges Laurindo
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof., Dr. João Borges Laurindo
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a, Dr.^a Gláucia M. F. de Aragão
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof., Dr. Marco Di Luccio
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof., Dr. Dachamir Hotza
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as oportunidades que recebi para chegar até aqui.

Aos meus pais, Ieda e Arthur, por me darem a base, apoio e incentivo para alcançar meus objetivos.

Ao meu irmão, Eduardo, pela união, incentivo e carinho.

A toda minha família.

Ao professor João Borges Laurindo pela orientação, oportunidade e ensinamentos.

À Jaqueline Moraes, pela sua amizade, ensinamentos e ajuda ao longo do projeto.

Aos amigos e colegas do laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos.

Aos amigos de Carazinho e Florianópolis, pela amizade, companheirismo e palavras de incentivo sempre que precisei.

Ao CNPq e REUNI pela concessão de bolsa e a oportunidade de estudo.

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos da UFSC pelos ensinamentos em aula.

À banca examinadora.

A todos que contribuíram de alguma forma com este trabalho, Obrigada!

RESUMO

O impacto ambiental ocasionado pelo acúmulo de embalagens provenientes de materiais sintéticos e as dificuldades de reciclagem têm incentivado a busca de materiais alternativos. Os amidos, juntamente com fibras vegetais, surgem como opções de destaque para a produção de filmes. O projeto desenvolvido teve como finalidade realizar um estudo para produzir sacolas, à base de amido de mandioca, glicerol e fibras de celulose ou de sisal, a partir de filmes-compósitos de amido-fibras com diferentes espessuras, utilizando a técnica de *tape-casting*. Dependendo da espessura do filme, levou-se em torno de 4 a 6 horas para a sua secagem. Os filmes, obtidos pelo método descrito, foram caracterizados com ensaios de tração, resistência ao rasgamento e resistência à perfuração. Os filmes com fibras de sisal diferiram dos filmes com fibras de celulose nos ensaios de tração e de resistência ao rasgo. Os filmes que apresentaram maior resistência para os testes mecânicos foram os de maior espessura, já que ficaram mais rígidos. As sacolas foram obtidas por termossoldagem dos filmes de amido-fibras. Para testar a colagem/selagem das sacolas, foram realizados ensaios de resistência da termossoldagem à tração. A soldagem à temperatura de 150 °C foi escolhida como ideal para os filmes de amido-fibras. Além destes ensaios foram analisados o teor de umidade, a densidade, a opacidade e a capacidade de molhamento e de impressão da superfície dos filmes. Os ensaios de molhabilidade mostraram que os filmes têm afinidade com tinta de impressora e que podem ser impressos. Nos filmes incorporados com fibras de sisal, foi necessário fazer modificações iniciais nas fibras para que essas pudessem ser incorporadas na matriz polimérica. Para isso foram testados três diferentes tratamentos das fibras de sisal e a caracterização dos filmes obtidos com estas foi realizada. O filme incorporado com as fibras de sisal que apresentou as melhores características foi escolhido para a realização dos ensaios mecânicos (tração, perfuração, rasgamento e termossoldagem). Todos os resultados obtidos apontam a viabilidade técnica de obtenção de sacolas de amido de mandioca-fibras celulósicas ou de sisal para embalar produtos de superfície seca.

Palavras-chave: sacolas biodegradáveis, amido, fibras, *tape-casting*, termossoldagem.

ABSTRACT

The environmental impact caused by petroleum-based packages, and the difficulties of recycling, have been increasing the researches to create alternative materials. Among these materials, starch and natural fibers are the most promising materials for film production. In this study, the production of composite-films (based on cassava starch, glycerol, and cellulose or sisal fibers) was performed by the *tape-casting* technique, aiming the preparation of biodegradable bags with different thickness. Depending on the film thickness, it took about 4-6 hours for drying the films. The films, obtained by this method, were characterized by mechanical tests such as tensile, tear resistance, and puncture resistance. The starch-sisal fibers films differed from the starch-cellulose fibers films in the tensile tests and in the tear resistance tests. The films that showed higher resistance to the mechanical tests were the thicker ones, which became more rigid. The bags were obtained by sealing the starch-fibers films ends. To evaluate the quality of the sealing, seal strength tests were performed. The heat sealing temperature of 150 ° C was chosen as optimal for the starch-fiber films. It was also analyzed the moisture, density, opacity, printability (with printer ink), and wettability of the films. The wettability tests showed that the films have affinity for printer ink and can be printed. In the case of the sisal fibers, it was necessary to perform some modifications on the fibers so that they could be incorporated onto the polymeric matrix. Three different treatments were tested on these sisal fibers, and the films obtained from them were characterized. The starch-sisal fibers film which showed the best characteristics was chosen to perform the mechanical tests (tensile, tear resistance, puncture resistance, and seal strength). The overall results shows that is technically viable to obtain bags of cassava starch-cellulose or sisal fibers for packing products with dry surfaces.

Keywords: biodegradable bags, starch, fiber, tape-casting, heat sealing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Organograma do trabalho de pesquisa.	6
Figura 2.1 – Composição percentual dos materiais que compõe os resíduos sólidos urbanos.....	9
Figura 2.2 – Representação esquemática do saco boca aberta costurado (a) plano, (b) sanfonado.	11
Figura 2.3 – Representação esquemática do saco boca aberta selado com lateral sanfonada.....	11
Figura 2.4 – A) Estrutura da amilose [polímero linear composto por D-glicoses unidas em α -(1-4)]. B) Estrutura da amilopectina [polímero ramificado composto por D-glicoses unidas em α -(1-4) e α -(1-6)]......	13
Figura 2.5 – Estrutura da cadeia de celulose.	18
Figura 2.6 – Estrutura do glicerol.....	20
Figura 2.7 – Ensaio de tração.	22
Figura 2.8 – Esquema do corpo-de-prova.	23
Figura 2.9 – Gota sobre uma superfície sólida.	28
Figura 3.1 – Fibras de sisal.....	33
Figura 3.2 – Esquema de preparação das fibras de sisal (primeiro e segundo tratamentos).....	34
Figura 3.3 – Esquema de preparação das fibras de sisal (terceiro tratamento).	35

- Figura 3.4 – Placa de acrílico com serpentina por onde a água aquecida escoia, alimentada por um banho de água a 60 °C..... 37
- Figura 3.5 – (a) Espalhador utilizado para nivelar a espessura do filme; (b) processo de confecção do filme..... 37
- Figura 3.6 – Foto dos filmes incorporados com as fibras de sisal (a) sob corpo branco e (b) sob um corpo negro (diferentes tratamentos)..... 45
- Figura 3.7 – Fotomicrografias dos filmes amido-sisal, primeiro tratamento da fibra, das superfícies: (a) exposta ao ar (aumento de 30x), (b) em contato com a placa (aumento de 30x) e (c) fratura (aumento de 100x). As setas brancas indicam a direção do espalhamento da suspensão filmogênica. 49
- Figura 3.8 – Fotomicrografias dos filmes amido-sisal, segundo tratamento da fibra, das superfícies: (a) exposta ao ar (aumento de 30x), (b) em contato com a placa (aumento de 30x) e (c) fratura (aumento de 100x). As setas brancas indicam a direção do espalhamento da suspensão filmogênica. 50
- Figura 3.9 – Fotomicrografias dos filmes amido-sisal, terceiro tratamento da fibra, das superfícies: (a) exposta ao ar (aumento de 30x), (b) em contato com a placa (aumento de 30x) e (c) fratura (aumento de 100x). As setas brancas indicam a direção do espalhamento da suspensão filmogênica. 51
- Figura 3.10 – Fotomicrografia da fibra de sisal sem tratamento (aumento de 150x). 52
- Figura 3.11 – Fotomicrografias das fibras de sisal: primeiro tratamento da fibra (a) aumento de 500x e (b) aumento de 150x..... 53
- Figura 3.12 – Fotomicrografias das fibras de sisal: segundo tratamento da fibra (a) aumento de 500x e (b) aumento de 150x..... 54
- Figura 3.13 – Fotomicrografias das fibras de sisal: terceiro tratamento da fibra (a) aumento de 500x e (b) aumento de 150x. 55

- Figura 3.14 – Curva de DSC para as fibras de sisal com e sem tratamento. FB = fibra de sisal, ST= sem tratamento, T1 = primeiro tratamento, T2 = segundo tratamento e T3 = terceiro tratamento. 56
- Figura 3.15 – Curva de TGA para as fibras de sisal com e sem tratamento. FB = fibra de sisal, ST= sem tratamento, T1 = primeiro tratamento, T2 = segundo tratamento e T3= terceiro tratamento. 59
- Figura 3.16 – Curva de TGA para os filmes de amido incorporados com as fibras de sisal modificadas. FS = filme com fibra de sisal, ST = sem tratamento, T1 = primeiro tratamento, T2 = segundo tratamento e T3 = terceiro tratamento..... 61
- Figura 3.17 – Isoterma de sorção das fibras de sisal sem e com diferentes tratamentos: Modelo de GAB. FB = fibra de sisal, ST = sem tratamento, T1 = primeiro tratamento, T2 = segundo tratamento e T3= terceiro tratamento..... 64
- Figura 3.18 – Isoterma de sorção dos filmes de amido incorporados com fibras de sisal modificadas e filme controle: Modelo de GAB. SF = filme controle, FS = filme com fibra de sisal, ST = sem tratamento, T1 = primeiro tratamento, T2 = segundo tratamento e T3 = terceiro tratamento..... 65
- Figura 3.19 – Curvas da cinética de molhabilidade com água destilada para os filmes incorporados com fibras de sisal modificadas: (a) lado liso (superfície seca em contato com a placa) e (b) lado rugoso (superfície seca em contato com o ar). 69
- Figura 3.20 – Curvas da cinética de molhabilidade com tinta de impressora para os filmes incorporados com fibras de sisal modificadas: (a) lado liso (superfície seca em contato com a placa) e (b) lado rugoso (superfície seca em contato com o ar). 70
- Figura 4.1 – Representação esquemática da preparação dos diferentes filmes..... 76
- Figura 4.2 – Representação esquemática da geometria e das variáveis usadas no teste de perfuração. 79

Figura 4.3 – Pontos de referência onde foram medidas as temperaturas: ponto 1, ponto 2 e ponto 3.....	80
Figura 4.4 – Variação da temperatura ao longo do tempo de secagem em três pontos da mesa (ponto 1, ponto 2 e ponto 3) para o filme com abertura do espalhador de (a) 2 mm; (b) 3 mm e (c) 4 mm.....	81
Figura 4.5 – Fotomicrografias das fibras de celulose: (a) aumento de 500x e (b) aumento de 150x.....	86
Figura 4.6 – Fotomicrografias dos filmes amido-celulose das superfícies: (a) exposta ao ar (aumento de 30x), (b) em contato com a placa (aumento de 30x) e (c) fratura (aumento de 100x). As setas brancas indicam a direção do espalhamento da suspensão filmogênica.	87
Figura 5.1 – Esquema dos ensaios de termossoldagem realizados para os filmes com fibras de celulose.....	100
Figura 5. 2 – Esquema dos ensaios de termossoldagem realizados para os filmes com fibras de sisal.	101
Figura 5.3 – Esquema do corpo-de-prova do ensaio de resistência da termossoldagem à tração.....	102
Figura 5.4 – Ilustração das falhas: (a) ruptura perto da soldagem e (b) falha adesiva.....	104
Figura 5.5 – Sacolas formadas a partir da termossoldagem dos filmes de (a) amido-celulose com corante e (b) amido-sisal.	110
Figura 5.6 – Curvas da cinética de molhabilidade com água para os filmes de amido-celulose e de amido-sisal.....	111
Figura 5.7 – Curvas da cinética de molhabilidade com tinta de impressora para os filmes de amido-celulose e de amido-sisal.....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Temperatura de gelatinização de amidos de diferentes fontes.....	14
Tabela 2.2 – Quadro comparativo entre as fibras de sisal e fibras de celulose.....	19
Tabela 3.1 – Umidades relativas obtidas por meio de soluções salinas saturadas a 25 °C.....	42
Tabela 3.2 – Porcentagem dos componentes (umidade, extrativos, celulose, lignina) presentes nas fibras de sisal com diferentes tratamentos.	44
Tabela 3.3 – Espessura dos filmes com fibras de sisal (fibras com diferentes tratamentos).	46
Tabela 3.4 – Tensão na ruptura (σ_{rup}), alongamento na ruptura (ϵ_{rup}) e módulo de elasticidade (E) para corpos-de-prova na direção paralela ao espalhamento e na direção perpendicular ao espalhamento. Filme com fibra de sisal (diferença entre os tratamentos dados às fibras).	47
Tabela 3.5 – Dados das curvas de DSC para as fibras de sisal sem e com diferentes tratamentos.	58
Tabela 3.6 – Dados da análise de TGA e DTG das fibras sem e com diferentes tratamentos.	60
Tabela 3.7 – Dados da análise de TGA e DTG dos filmes adicionados de fibras de sisal com diferentes tratamentos.....	62
Tabela 3.8 – Modelo de GAB ajustado aos pontos experimentais: Isoterma de Sorção das fibras de sisal sem e com diferentes tratamentos.	63
Tabela 3.9 – Modelo de GAB ajustado aos pontos experimentais: Isoterma de Sorção dos filmes de amido incorporados com fibras de sisal modificadas e filme controle.....	63

Tabela 3.10 – Comparação entre as permeabilidades ao vapor da água (K) para o filme incorporado com fibras de sisal modificadas e filme controle.	67
Tabela 4.1 – Espessura dos filmes correspondente à abertura do espalhador.	82
Tabela 4.2 – Tempo médio de secagem e densidade dos filmes.	83
Tabela 4.3 – Umidade (g de água/g sólido seco) e opacidade do filme.	84
Tabela 4.4 – Tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade para corpos-de-prova na direção paralela ao espalhamento (PA) e na direção perpendicular ao espalhamento (PE).....	88
Tabela 4.5 – Comparação do ensaio de tração entre os filmes elaborados por <i>casting</i> e por <i>tape-casting</i> . Filme com fibras curtas de celulose, sem corante.....	91
Tabela 4.6 – Força média para a resistência ao rasgo na direção paralela ao espalhamento e na direção perpendicular ao espalhamento.	92
Tabela 4.7 – Força máxima e deformação na ruptura por perfuração (sonda de 2 mm).....	94
Tabela 5.1 – Espessura do filme correspondente à espessura do espalhador e espessura média da área soldada do filme.....	105
Tabela 5.3 – Porcentagem das amostras correspondente a cada tipo de falha da termossoldagem.....	106
Tabela 5.3 – Resultados de resistência da termossoldagem à tração. .	109

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E VISÃO CONCEITUAL DO TRABALHO.....	1
1.1 INTRODUÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	3
1.3 VISÃO CONCEITUAL DO TRABALHO.....	3
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 EMBALAGENS.....	9
2.2 AMIDO.....	12
2.3 FÉCULA DE MANDIOCA.....	14
2.4 FILMES DE AMIDO.....	15
2.4.1 Técnica de <i>Casting</i>.....	15
2.4.2 Técnica de <i>Tape-casting</i> ou <i>Spread-casting</i>.....	16
2.5 FIBRAS.....	16
2.6 PLASTIFICANTES.....	19
2.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES.....	20
2.8 PROPRIEDADES DE BARREIRA.....	24
2.9 PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	25
2.10 PROPRIEDADES ÓTICAS.....	27
2.11 MOLHABILIDADE DE SUPERFÍCIES E O ÂNGULO DE CONTATO.....	27
2.12 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	30
CAPÍTULO 3 – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO ADICIONADOS DE FIBRAS DE SISAL.....	31

3.1	INTRODUÇÃO.....	31
3.2	OBJETIVOS.....	32
3.3	MATERIAL E MÉTODOS.....	32
3.3.1	Matérias-Primas.....	32
3.3.2	Preparação das Fibras.....	33
3.3.3	Preparo dos Filmes.....	36
3.3.4	Caracterização das fibras.....	38
3.3.5	Determinação das Espessuras dos Filmes.....	39
3.3.6	Densidades dos Filmes.....	39
3.3.7	Ensaio de Tração.....	39
3.3.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
3.3.9	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	40
3.3.10	Análise Termogravimétrica (TGA).....	41
3.3.11	Isotermas de Sorção de Umidade.....	41
3.3.12	Permeabilidade ao Vapor da Água (PVA).....	42
3.3.13	Molhabilidade e Ângulo de Contato.....	43
3.3.14	Análise Estatística.....	43
3.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
3.5	CONCLUSÕES.....	71
CAPÍTULO 4 – COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES ELABORADOS POR TAPE-CASTING UTILIZANDO FIBRAS DE CELULOSE OU FIBRAS DE SISAL COMO REFORÇO NA FORMAÇÃO DE UMA EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL.....		
4.1	INTRODUÇÃO.....	73
4.2	OBJETIVOS.....	74
4.3	MATERIAL E MÉTODOS.....	74

4.3.1	Matérias-Primas.....	74
4.3.2	Preparo dos Filmes.....	75
4.3.3	Teores de Umidade, Densidades e Espessuras dos Filmes.....	76
4.3.4	Análise da Opacidade.....	77
4.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	77
4.3.6	Propriedades Mecânicas.....	77
4.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.5	CONCLUSÕES.....	95
CAPÍTULO 5 – AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE SOLDAGEM E DE MOLHABILIDADE DA SUPERFÍCIE DOS FILMES ELABORADOS POR TAPE-CASTING UTILIZANDO FIBRAS DE CELULOSE OU DE SISAL COMO REFORÇO.....		
5.1	INTRODUÇÃO.....	97
5.2	OBJETIVOS.....	98
5.3	MATERIAL E MÉTODOS.....	99
5.3.1	Preparo dos Filmes.....	99
5.3.2	Determinação da Espessura dos Filmes.....	101
5.3.3	Ensaio de Resistência da Termossoldagem à Tração.....	101
5.3.4	Molhabilidade e Ângulo de Contato.....	103
5.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
5.5	CONCLUSÕES.....	113
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA OUTROS TRABALHOS.....		
6.1	CONCLUSÕES FINAIS.....	115
6.2	SUGESTÕES PARA OUTROS TRABALHOS.....	116

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....117

CAPÍTULO 1

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E VISÃO CONCEITUAL DO TRABALHO

1.1 INTRODUÇÃO

A embalagem é considerada um fator que auxilia na mudança de hábitos e costumes da sociedade, sendo cada vez mais uma facilitadora do cotidiano do consumidor (CARR, 2007). O setor de embalagens tem importância na produção, comercialização e distribuição de produtos *in natura* e industrializados.

Com o aumento da urbanização e do consumo de produtos industrializados, o problema do aumento dos resíduos acumulados nos aterros sanitários ganhou destaque. Ainda hoje, a maior parte da matéria-prima utilizada para a fabricação de embalagens do tipo sacola é constituída por polímeros sintéticos, que provêm de fontes não renováveis e que não são biodegradáveis (CARR, 2007).

Uma alternativa para a redução de resíduos plásticos, que vem sendo bastante estudada, é a utilização de matérias-primas provenientes da agricultura para a manufatura de embalagens, devido ao fato de elas partirem de fontes renováveis e serem completamente biodegradáveis (CARR, 2007). Entre as matérias-primas mais utilizadas pode-se destacar o amido, pois ele alia o manejo do ciclo de carbono com disponibilidade, preço baixo e desempenho aceitável para algumas aplicações (WILHELM et al., 2003). Essa matéria-prima provêm de diversas fontes vegetais, como a mandioca, o milho, a batata, o arroz, entre outros.

Diversos estudos têm sido realizados utilizando o amido de mandioca para a formação de embalagens biodegradáveis (MALI et al., 2005; MÜLLER, 2007; SILVA et al., 2007; MORAES, 2009; COVA et al., 2010; ZHANG et al., 2011). O Brasil, por ser um grande produtor de mandioca, sendo essa cultivada em todos os estados brasileiros, apresenta a vantagem de obter essa matéria-prima a baixo custo. Por esse motivo, a obtenção de embalagens feitas a partir de amido de mandioca em escala industrial consiste em uma alternativa interessante, tanto do ponto de vista ambiental como do econômico.

Os filmes formados à base de amido apresentam baixa permeabilidade a gases (CO_2 e O_2), o que é uma característica desejada

em alguns polímeros (MALI, et al., 2004; GHANBARZADEH et al., 2010). Entretanto, apresentam também propriedades mecânicas inferiores às dos polímeros sintéticos e alta permeabilidade ao vapor de água (MALI, et al., 2004; GHANBARZADEH et al., 2010). A incorporação de fibras a estes filmes constitui uma alternativa para viabilizar o uso deste biopolímero em embalagens, pois atuam como um reforço ao material e diminuem a sua permeabilidade ao vapor d'água (DIAS et al., 2010; MALI et al., 2010). A redução da permeabilidade ao vapor d'água nos filmes de amido adicionados de fibras foi relatada por alguns pesquisadores, que atribuíram esse comportamento às interações entre as fibras e os sítios hidrofílicos do amido, substituindo as ligações amido-água (AVÉROUS et al., 2001; MÜLLER, 2007).

As características dos filmes à base de biopolímeros dependem fortemente do processo de formação do filme, o que torna a elaboração desses filmes finos um grande desafio (LAFARGUE; LOURDIN; DOUBLIER, 2007). A obtenção de filmes de amido e proteínas em laboratório é comumente feita pela técnica de *casting*, que consiste no espalhamento de uma suspensão em placas de pequena dimensão (dimensão característica de aproximadamente 20 cm), sendo a espessura controlada por meio da massa de suspensão filmogênica colocada na placa. A secagem desses filmes se dá, geralmente, à temperatura ambiente ou em estufa com circulação de ar forçado, entre 30 °C e 40 °C, levando de 10 a 24 horas para serem considerados secos (GODBILLOT et al., 2006; MÜLLER, 2007). Outra técnica de preparação de filmes de amido é a extrusão, porém a qualidade dos filmes é prejudicada pelas altas taxas de cisalhamento e elevadas temperaturas de processo (MALI et al., 2010).

Uma técnica ainda pouco difundida para elaboração de filmes higroscópicos é o *tape-casting* ou *spread-casting*. A técnica consiste no espalhamento controlado de uma suspensão em uma superfície para posterior secagem, o que pode ser uma alternativa para a preparação de filmes de dimensões muito superiores às dos filmes preparados pelo *casting* tradicional. A espessura da suspensão é controlada através de uma lâmina (*doctor-blade*) instalada na parte inferior do dispositivo de espalhamento e a secagem do filme é realizada sobre o próprio suporte, cuja temperatura pode ser controlada e sobre o qual se pode fazer circular ar aquecido. Trata-se de um método que pode ser aplicado para a produção de filmes de polissacarídeos e proteínas em geral.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho foi desenvolver e avaliar o uso de uma sacola biodegradável obtida por meio de um filme de fécula de mandioca, fibras (celulose ou sisal) e glicerol. Esse filme foi elaborado pela técnica de *tape-casting*, que apesar de utilizada na indústria de papel e cerâmica, até então não havia sido utilizada para a formação deste tipo de material. Esta embalagem terá como finalidade o armazenamento de produtos secos ou de superfície seca.

Visando a obtenção das sacolas, os objetivos específicos desse trabalho foram: preparar filmes de dimensões que propiciem a fabricação de sacolas e verificar se a técnica é viável; encontrar o melhor modo de preparar as fibras de sisal para sua incorporação à matriz polimérica; caracterizar os filmes feitos com fibra de sisal modificada; caracterizar as fibras de sisal modificadas e não modificadas; avaliar as propriedades mecânicas necessárias para a formação de uma sacola resistente a partir de filmes de amido incorporados com fibras de sisal ou com fibras de celulose; verificar se é possível a aplicação de corantes aos filmes e se eles possuem a capacidade de serem impressos; e, estudar a técnica de soldagem dos filmes para viabilizar a obtenção das sacolas.

1.3 VISÃO CONCEITUAL DO TRABALHO

Produção e caracterização de embalagem biodegradável de amido de mandioca e fibras usando a técnica de *tape-casting*

Por quê?

- A maioria dos trabalhos com filmes de amido utilizam a técnica de *casting* para a produção do filme, que é um método de difícil *scale-up*;
- Um gargalo para a mudança de escala são os longos tempos de secagem usados (maiores que 10 horas);

Oportunidade de inovação

- Utilização da técnica, que é comum para indústria de papel e cerâmica, mas não utilizada para filmes biodegradáveis;
- Criação de embalagens biodegradáveis do tipo sacola;

Quem já fez?

- Há poucos trabalhos na literatura sobre o uso do *tape-casting* para produção de filmes higroscópicos (oportunidade de inovação);
- Há trabalhos em outras áreas (cerâmica);

Hipóteses

- É possível a produção de filmes de dimensões muito superiores às dos filmes produzidos com *casting* clássico.
- A adição de fibras celulósicas ou de fibras de sisal estabiliza e aumenta a resistência mecânica dos filmes.
- É possível realizar o processo de secagem no próprio suporte onde o filme é formado.
- É possível produzir sacolas biodegradáveis a partir dos filmes obtidos.

Metodologia experimental

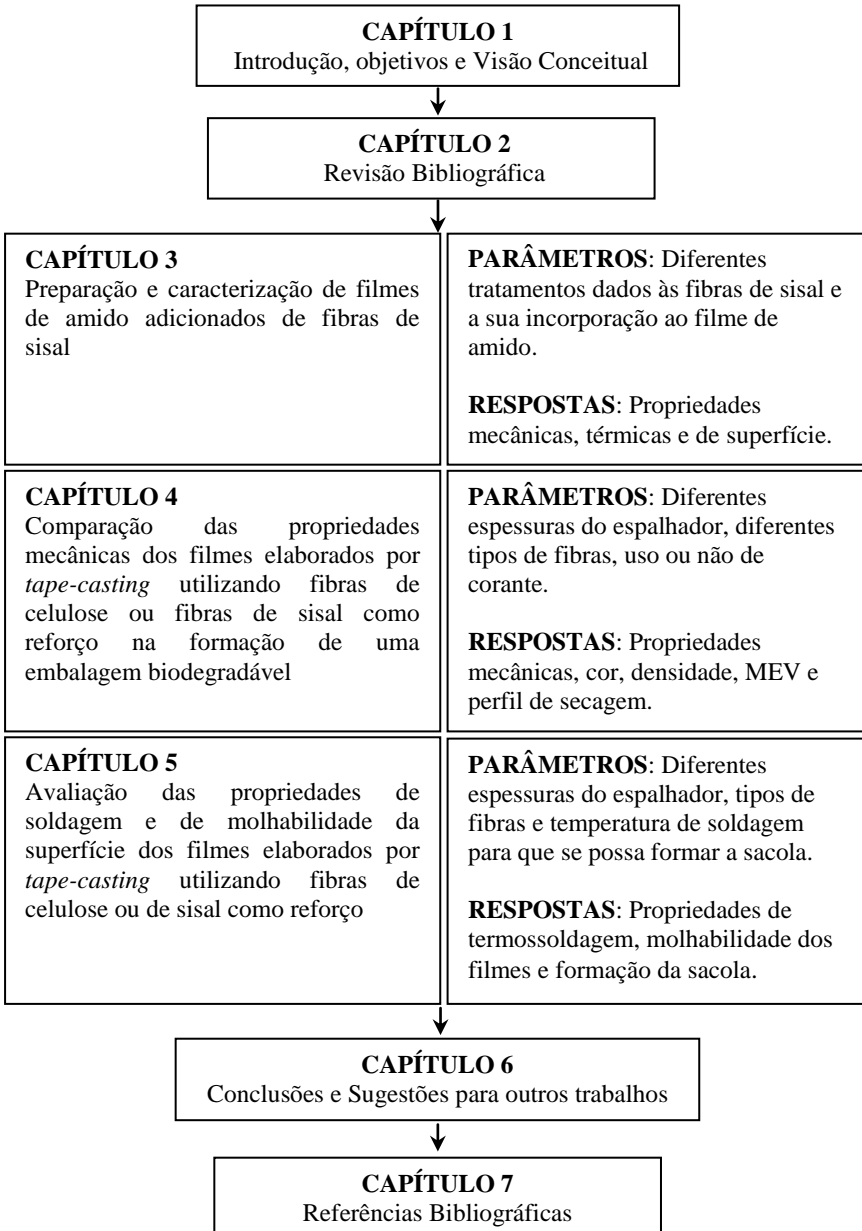
- *Tape-casting* com espalhador manual, onde é possível a variação da espessura do filme formado;
- Variação na espessura do espalhador (2, 3 e 4 mm);
- Utilização de diferentes tipos de fibras para formar o filme (celulose e sisal);
- Aplicação de diferentes tratamentos à fibra de sisal para melhorar a sua incorporação ao filme;
- Caracterização das fibras de sisal modificadas;
- Caracterização dos filmes obtidos com as fibras de sisal modificadas;
- Avaliação das propriedades necessárias à formação de uma embalagem à base de filme de amido de mandioca e fibras (ensaios mecânicos, de superfície e de termossoldagem do filme);

Respostas

- Aspecto geral dos filmes;
- Microestrutura: MEV;
- Propriedades mecânicas e de superfície;
- Cor;
- Propriedades de termossoldagem;
- Propriedades térmicas (filmes incorporados com fibras de sisal modificadas);
- Propriedades de sorção de umidade, de barreira ao vapor de água, de superfície e mecânicas (filmes incorporados com fibras de sisal modificadas);
- Criação da embalagem;

Esse documento será apresentado conforme disposto na Figura 1.1. O texto foi dividido em sete capítulos, onde, os capítulos três, quatro e cinco foram subdivididos em introdução, objetivos, material e métodos, resultados e discussão e conclusões.

Figura 1.1 – Organograma do trabalho de pesquisa.



Capítulo 1. Introdução, Objetivos e Visão Conceitual do Trabalho

Abordagem geral do trabalho e do modo como ele está organizado.

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

Revisão dos assuntos que serão necessários para compreensão do propósito do trabalho em questão.

Capítulo 3. Preparação e caracterização de filmes de amido adicionados de fibras de sisal

A fibra de sisal é uma fibra dura, que necessita passar por um tratamento inicial para que se desintegre em fibrilas, aumentando sua área superficial e facilitando a sua incorporação na matriz polimérica. Uma maneira de fazer isso é tratando as fibras com soluções químicas, como a solução alcalina. O tratamento alcalino visa remover parcialmente a lignina, a hemicelulose, a cera, óleos e outros resíduos que estejam na superfície das fibras, aumentando a sua área superficial.

A finalidade desse capítulo é aplicar diferentes tratamentos à fibra de sisal para permitir que a fibra possa se dispersar de uma maneira homogênea na matriz polimérica.

Capítulo 4. Comparação das propriedades mecânicas dos filmes elaborados por *tape-casting* utilizando fibras de celulose ou fibras de sisal como reforço na formação de uma embalagem biodegradável

Os filmes biodegradáveis elaborados a partir do amido e plastificados com glicerol, quando adicionados de fibras, apresentam boa resistência mecânica e maior estabilidade em relação à umidade relativa. As características de filmes à base de biopolímeros dependem fortemente da composição e também do processo de formação do filme. Sabe-se que a espessura dos filmes formados é um parâmetro que influencia suas propriedades.

A finalidade desse capítulo é verificar, através de testes mecânicos, qual espessura dos filmes apresenta melhores propriedades, com o objetivo de formar uma sacola resistente.

Capítulo 5. Avaliação das propriedades de soldagem e de molhabilidade da superfície dos filmes elaborados por *tape-casting* utilizando fibras de celulose ou de sisal como reforço

A capacidade do material em ser soldado e a formação de uma solda adequada são fatores muito importantes na produção de sacolas. A qualidade da solda depende das condições de processo (tempo, temperatura e pressão) e dos tratamentos feitos previamente no filme. A solda deve ser suficientemente forte para que a sacola suporte o peso do produto embalado e não libere o seu conteúdo durante a sua utilização ou armazenamento.

A molhabilidade das superfícies sólidas é governada pela composição química e pela topografia da superfície. Em síntese, a molhabilidade é uma medida sensível da composição e estrutura da superfície e deve ser estudada para cada nova superfície. As propriedades de molhabilidade da superfície estão relacionadas a outras propriedades, como a adesão e adsorção. Com essa medida pode-se determinar se o material possui propriedades hidrofílicas ou hidrofóbicas e, também, permite saber se o material tem aderência à tinta – boa capacidade de impressão.

Visa-se, com este capítulo, encontrar a melhor forma para soldar os filmes de amido incorporados tanto com fibras de sisal quanto com fibras de celulose e, também, avaliar sua capacidade de molhabilidade com água e com tinta de impressora.

Capítulo 6. Conclusões e Sugestões para outros trabalhos

No capítulo 6 são apresentadas as conclusões dos resultados obtidos e também as sugestões propostas para dar continuidade ao trabalho.

Capítulo 7. Referências

No Capítulo 7 são apresentadas as referências utilizadas nesse trabalho.

CAPÍTULO 2

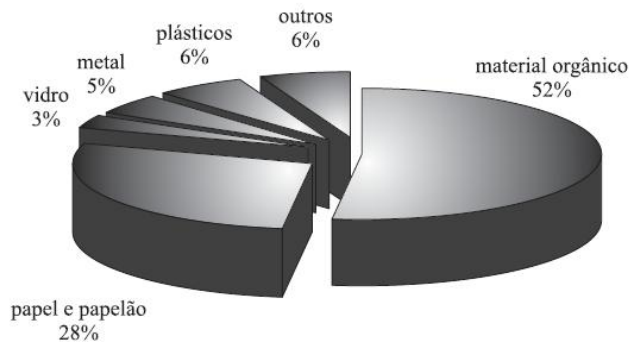
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EMBALAGENS

Atualmente, com o crescimento da população mundial e do seu poder aquisitivo, o número de produtos comercializados tem crescido trazendo consigo um aumento na quantidade de resíduos gerados, sobretudo de embalagens de materiais não biodegradáveis (YOSHIGA et al., 2004). A contribuição do plástico é pequena se comparada aos demais resíduos, como os materiais orgânicos, mas traz um aspecto negativo devido ao seu volume aparente ou o chamado “lixo visual”, além do tempo que esse tipo de resíduo leva para se decompor (YOSHIGA et al., 2004).

Dentre os produtos mais utilizados como embalagens destacam-se o uso do papel, do papelão e dos polímeros sintéticos, como mostra a Figura 2.1.

Figura 2.1 – Composição percentual dos materiais que compõe os resíduos sólidos urbanos.



Fonte: Yoshiga et al. (2004).

Os polímeros sintéticos não são biodegradáveis, pois as enzimas presentes nos microrganismos não são capazes de degradá-los. Uma alternativa para esse tipo de polímero é a reciclagem que, apesar de parcial, é praticada em alguns países, como os EUA, a Europa e o Brasil. A reciclagem de embalagens plásticas é dificultada pelas suas composições químicas (diferentes tipos de polímeros) e pelos diferentes

aditivos que podem ser adicionados como cargas, colorantes e plastificantes (CARR, 2007).

Os polímeros biodegradáveis, por outro lado, são facilmente atacados e desintegrados pelas enzimas. Quanto à sua origem, os polímeros biodegradáveis podem ser classificados como: não renováveis oriundos do petróleo, como o poli (ϵ -caprolactona) (PCL); e, renováveis, que podem ser derivados da biomassa – como o amido, a celulose, a quitosana, o colágeno, entre outros – ou obtidos por via microbiana, como os polihidroxialcanoatos (MORAES, 2009).

O problema associado aos polímeros biodegradáveis é o alto custo de produção, como, por exemplo, no caso dos polihidroxialcanoatos e poli-b-(hidroxibutirato) (PHB), quando comparado à produção dos polímeros convencionais sintéticos. Porém, nos últimos anos, têm-se discutido muito o conceito de sustentabilidade e a busca por materiais ecologicamente corretos tem aumentado. O amido é uma matéria-prima que vem ganhando destaque pelo seu baixo custo e alta disponibilidade (MALI et al., 2010).

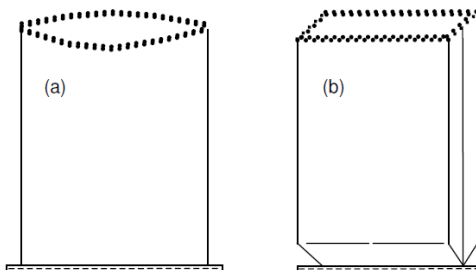
Tipos de Embalagem

As embalagens denominadas “sacos de boca aberta” são fabricadas com o fundo fechado, colado ou costurado, e o topo totalmente aberto, por onde é introduzido o produto (FRIEDMAN; KIPNEES, 1977; JUDICE, 2006).

Saco de boca aberta costurado

São sacos com o fundo costurado e o topo totalmente aberto, por onde o produto é introduzido na embalagem. Eles podem ser do tipo plano ou sanfonado, ilustrado na Figura 2.2. Este tipo de embalagem é muito utilizado para ensacar produtos em grãos ou com grandes partículas (FRIEDMAN; KIPNEES, 1977).

Figura 2.2 – Representação esquemática do saco boca aberta costurado (a) plano, (b) sanfonado.

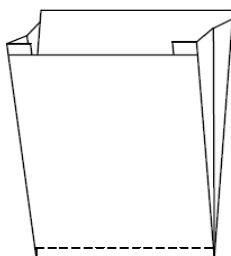


Fonte: Friedman e Kipnees (1977).

Saco boca aberta selado com lateral sanfonada

Esta embalagem também é conhecida como “Pinch Bottom” e é similar ao saco boca aberta colado, porém o fechamento é feito através da dobra das folhas e posterior selagem com adesivo como pode-se ver na Figura 2.3 (JUDICE, 2006).

Figura 2.3 – Representação esquemática do saco boca aberta selado com lateral sanfonada



Fonte: Judice (2006).

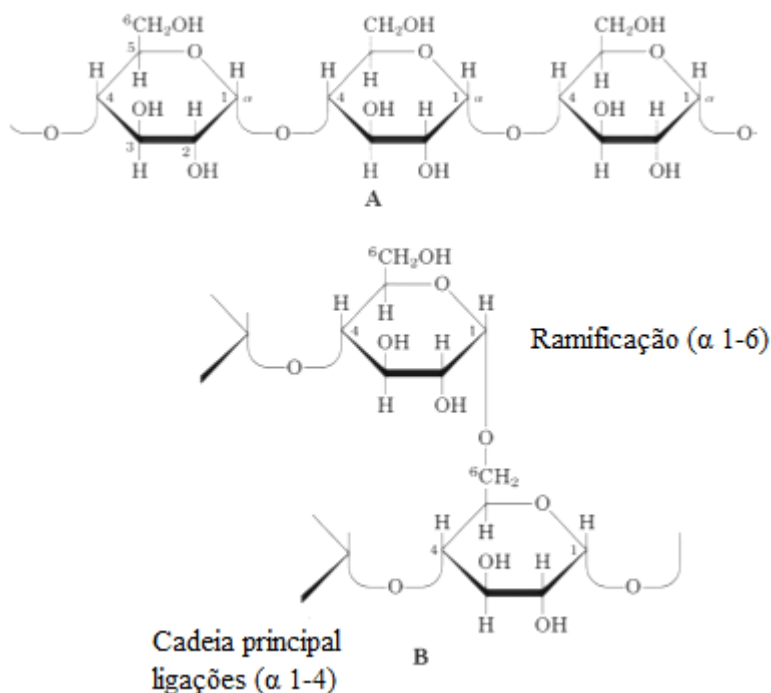
2.2 AMIDO

O amido representa o mais importante carboidrato de reserva das plantas superiores, cerca de 60 a 75% da massa da planta, presentes nos tecidos sob a forma de grânulos intracelulares. Têm como características: a coloração branca, ser inodoro e insípido e formar uma suspensão leitosa quando em contato com água fria (BOBBIO; BOBBIO, 1985). Os grânulos de amido são semicristalinos (15 a 45% de cristalinidade) e variam quanto ao seu formato e tamanho (DENARDIN; SILVA, 2008).

O milho, o trigo, o arroz, a batata e a mandioca são considerados as principais fontes de amido comercial. Suas propriedades funcionais são dependentes da sua fonte botânica, podendo ser afetadas por outros fatores como modificações químicas, força iônica do meio, composição do sistema e pH (BOBBIO; BOBBIO, 1985).

Pela legislação brasileira, o amido é um polissacarídeo extraído de grãos e cereais e a fécula é a substância amilácea extraída das raízes, tubérculos e rizomas. Estruturalmente, o amido é um homopolissacarídeo composto por cadeias de amilose (ligações 1-4 D-glicose) e amilopectina (ligações 1-4 D-glicose e α -1-6 D-glicose), como mostra a Figura 2.4. Essas duas cadeias que compõem o amido são encontradas em diferentes proporções dependendo da origem botânica, variedade de uma mesma espécie e grau de maturação da planta (BOBBIO; BOBBIO, 1985).

Figura 2.4 – A) Estrutura da amilose [polímero linear composto por D-glicoses unidas em α -(1-4)]. B) Estrutura da amilopectina [polímero ramificado composto por D-glicoses unidas em α -(1-4) e α -(1-6)].



Fonte: Junior (2008).

Gelatinização do Amido

Internamente, o material do grânulo de amido está presente na forma de anéis concêntricos, conhecidos como anéis de crescimento, o que sugere que o amido seja depositado num ritmo diário. Esses anéis são organizados em regiões cristalinas e amorfas alternadas, motivo pelo qual o amido é frequentemente descrito como um polímero semicristalino ou parcialmente cristalino. A fusão desses cristais e o rompimento dessa estrutura organizada formam a base para a gelatinização (DENARDIN; SILVA, 2008; MORAES, 2009).

Os grânulos de amido, quando aquecidos em água, incham irreversivelmente num fenômeno denominado gelatinização. As ligações mais fracas de pontes de hidrogênio entre as cadeias de amilose e

amilopectina são rompidas e os grânulos de amido começam a absorver água, aumentando o volume dos grãos. O fim da gelatinização ocorre quando há a ruptura da estrutura granular, o inchamento, a hidratação e a solubilização das moléculas de amido (BOBBIO; BOBBIO, 1985).

A gelatinização geralmente ocorre numa faixa de temperatura diferente para cada fonte de amido (Tabela 2.1). Um dos motivos principais que afeta a temperatura de gelatinização é a presença de água, que atua como agente plastificante nos cristais de amido, além de exercer efeito na condução de energia. Com isso, sua presença diminuirá a temperatura de transição vítrea, diminuindo, conseqüentemente, a temperatura de fusão (desorganização) dos cristais (DENARDIN; SILVA, 2008).

Tabela 2.1 – Temperatura de gelatinização de amidos de diferentes fontes.

Amido	Milho	Trigo	Arroz	Batata	Mandioca
T (°C)	62-72	58-64	68-78	59-68	49-70

FONTE: Moraes (2009).

Após a gelatinização, as moléculas de amilose tendem a se orientar paralelamente, formando pontes de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes. Devido a esse comportamento, há diminuição de volume e a afinidade do polímero pela água é reduzida, o que permite ao amido gelatinizado formar filmes estáveis e flexíveis (DIAS, 2008).

2.3 FÉCULA DE MANDIOCA

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de mandioca, perdendo apenas para a Nigéria (CEPEA, 2009). Os produtos mais utilizados provenientes da mandioca são a fécula (amido) e a farinha. Pela legislação brasileira (ANVISA), polvilho e fécula representam a mesma coisa, sendo descrito como um produto amiláceo extraído da mandioca. O polvilho, de acordo com o teor de acidez, será classificado como polvilho doce ou polvilho azedo.

Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), o polvilho doce é obtido por secagem solar, e é geralmente processado em unidades menos automatizadas, de menor escala. Já o polvilho azedo é um produto obtido da mesma forma que o doce, mas sofre uma fermentação (por 15 a 20 dias) após a etapa de decantação da fécula e antes da secagem, que é obrigatoriamente feita

por método solar. O polvilho azedo é considerado um amido modificado.

2.4 FILMES DE AMIDO

A capacidade do amido gelatinizado de formar filmes está associada ao rompimento de sua estrutura semicristalina, permitindo que haja a formação de uma matriz polimérica homogênea e amorfa (MORAES, 2009).

Os filmes constituídos somente de amido são quebradiços, devido à alta força intermolecular. Como as interações moleculares destes filmes são fracas, as propriedades mecânicas dos filmes à base de amido são de baixa qualidade (baixa resistência mecânica) e apresentam alta sensibilidade à umidade, o que os tornam insatisfatórios para algumas aplicações, como sua utilização para embalagens, por exemplo (TÁPIA-BLÁCIDO et al., 2004; GHANBARZADEH et al., 2010). Todavia, os filmes de amido têm excelentes barreiras ao oxigênio e gás carbônico, em razão do empacotamento firme das moléculas, ligações de hidrogênio ordenadas em uma estrutura interligada e baixa solubilidade (MALI et al., 2004).

Muitos estudos relatam a adição de plastificantes aos filmes com base de amido puro para torná-los menos quebradiços. Os plastificantes evitam que o filme quebre durante o manuseio e o armazenamento e, também, tem efeito sobre a permeabilidade aos gases, ao vapor d'água e aos solutos (MALI et al., 2004). As vantagens destes filmes obtidos são a sua transparência e flexibilidade e, as desvantagens, são a fragilidade ao rasgo e a higroscopicidade.

Com o intuito de melhorar as propriedades funcionais destes filmes, uma alternativa que tem sido empregada é a incorporação de fibras ao filme. Como as fibras também são biodegradáveis, os biocompósitos poderiam contribuir como novas soluções para o meio ambiente em substituição aos polímeros sintéticos (MALI et al., 2004).

2.4.1 Técnica de *Casting*

A técnica de *casting* é um procedimento de preparação de filmes bastante difundido. Essa técnica consiste na solubilização da macromolécula em um solvente, a aplicação desta solução filmogênica sobre um suporte e posterior evaporação do solvente. Estas macromoléculas devem possuir a capacidade de formar uma matriz

contínua e coesa, para que o filme possa ser formado (KROTCHA et al., 1994).

Este modo de preparação de filmes tem sido usado intensivamente nas pesquisas sobre biofilmes, mas apresenta algumas desvantagens, como: i) a dificuldade de incorporação de matérias de naturezas diferentes; ii) problemas de retirada do filme do suporte usado para o *casting*; iii) dificuldade de aumento de escala (*scale-up* para a escala industrial) (MALI et al., 2010).

2.4.2 Técnica de *Tape-casting* ou *Spread-casting*

Segundo Hotza (1997), a colagem de folhas (*tape casting* ou ainda *spread-casting*) é uma técnica utilizada na fabricação de peças cerâmicas planas, finas (de 0,025 a 1 mm), com áreas superficiais grandes. Essa técnica foi originalmente desenvolvida nos anos 40 como um método para formar placas finas de materiais piezoelétricos e capacitores. A primeira patente do processo (publicada em 1952, Patente 2.582.993, USA) trata do processamento descontínuo, descrito pelo uso de barbotinas (suspensão cremosa) aquosas e não aquosas utilizando-se um dispositivo móvel provido de uma lâmina. Na patente publicada em 1961 (Patente 2.966.719, USA), essa tecnologia foi melhorada com a introdução do processamento contínuo e, desde essa época, tem sido feitos avanços no processo de colagem de folhas cerâmicas, tanto em formulações quanto em equipamentos.

Na indústria de cerâmica, o processo de colagem de folhas consiste basicamente na preparação de uma barbotina de um pó cerâmico e na colagem dessa barbotina sobre uma superfície. Essa barbotina é formada por solventes (água ou líquidos orgânicos), dispersantes, ligantes e plastificantes. Depois da evaporação do solvente, resta um filme flexível, que é separado da superfície e pode ser enrolado, cortado, perfurado, estampado ou laminado (HOTZA, 1997).

Apesar de ser um processo bastante difundido em outras áreas, ainda não tem sido utilizado para a fabricação de filmes de amido. Essa técnica pode ser uma alternativa para o aumento da escala de produção desses filmes.

2.5 FIBRAS

As fibras naturais têm muitas vantagens, se comparadas com as produzidas artificialmente, como baixas densidades, baixo custo e o fato

de não serem abrasivas e nem tóxicas, além de serem relativamente fortes e rígidas. As fibras naturais também provocam menor impacto ambiental, pois provêm de fontes renováveis, sendo recicláveis e biodegradáveis (CARASCHI et al., 2002). A presença de fibras durante a degradação do material induz a uma rápida decomposição, devido à ação de microrganismos atraídos pelos componentes lignocelulósicos (MALI et al., 2010). Por outro lado, as fibras apresentam algumas desvantagens, como variações na sua qualidade, absorção de umidade e baixa estabilidade térmica (CARASCHI et al., 2002). Dentre as fibras vegetais que podem ser utilizadas para reforço dos biopolímeros estão o sisal, o rami, a juta, a cana-de-açúcar, a fibra de coco, entre outras.

Estudos indicam que existe uma grande compatibilidade entre a matriz polimérica de amido e as fibras, como resultado de interações intermoleculares entre os componentes, o que resulta em melhoria das propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água dos compósitos (DUFRESNE; VIGNON, 1998; CURVELO et al., 2001; ALVAREZ; VASQUEZ, 2004; AVÉROUS; BOQUILLON; 2004; MA et al., 2005; FOLLAIN et al., 2006). Grande parte desses trabalhos tem demonstrado que as fibras, quando incorporadas aos filmes, aumentam a força de tensão e o módulo de elasticidade, porém diminuem sua capacidade de alongamento (AVÉROUS et al., 2001; MÜLLER et al., 2009, DIAS et al., 2010). As propriedades mecânicas dos filmes incorporados de fibras dependem de vários fatores, como a adesão da fibra à matriz, do volume da fração de fibras, da razão de aspecto da fibra (l/d) e da orientação das fibras (CARR et al., 2006). Este caráter reforçador das fibras é atribuído à similaridade estrutural com o amido que permite uma forte adesão entre a matriz polimérica e a fibra (WOLLERDORFER; BADER, 1998; CURVELO et al., 2001; ALVAREZ; VAZQUEZ, 2004; MA et al., 2005; FOLLAIN et al., 2006). No que diz respeito às propriedades de barreira, a adição de fibras, como as de celulose, diminui a permeabilidade ao vapor d'água (K^w) dos filmes à base de amido (MÜLLER, 2007; DIAS et al., 2010). Essa redução está relacionada às interações entre as fibras e os sítios hidrofílicos do amido, substituindo as ligações amido-água (AVÉROUS et al., 2001; MÜLLER, 2007).

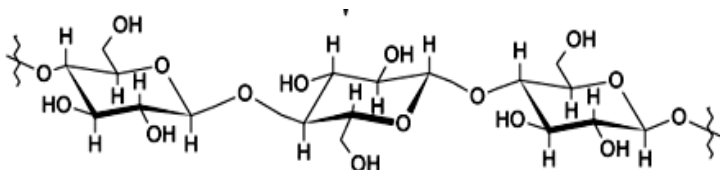
Fibras de Celulose Branqueada

A celulose é um polímero natural, de natureza polissacarídica e de morfologia fibrilar (MANO, 1991). Por ser um material proveniente da madeira, é biodegradável, abundante e disponível industrialmente, possuindo uma cadeia linear de unidades de b-D-glicose com ligações

β -1-4, sendo mais hidrofóbica que o amido (BOBBIO; BOBBIO, 1985; MANO, 1991). Sua grande resistência é devido a fortes interações do tipo ponte de hidrogênio entre as cadeias macromoleculares, que formam as estruturas rígidas nas paredes celulares das plantas chamadas microfibrilas (MANO, 1991).

A cadeia constituinte da estrutura de celulose está representada na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Estrutura da cadeia de celulose.



Fonte: Bobbio e Bobbio (1985).

As fibras de celulose branqueadas, utilizadas nesse trabalho, foram obtidas da empresa Klabin S.A.. O processamento das fibras, feito pela empresa, consiste em uma sequência de branqueamento EO CD E D E. O processo inicia com uma sequência de deslignificação com oxigênio e soda, depois é feito uma cloração seguida de dioxidação, seguindo para extração alcalina mais uma dioxidação e finalizando a sequência com outra extração alcalina.

Fibras de Sisal

A fibra de sisal é obtida por meio das folhas da planta *Agave sisalana*, que cresce em regiões de clima tropical. Essa fibra se destaca em termos de qualidade e de aplicação comercial e, também, por possuir um dos maiores valores de módulo de elasticidade (MATTOSO et al., 1996). No Brasil, a fibra começou a ser plantada em 1903 no Estado da Bahia e, mais tarde, foi levada para outras regiões do nordeste. Hoje em dia o Brasil é o maior produtor de fibras de sisal no mundo, correspondendo a uma grande parcela do mercado internacional (BARRETO et al., 2011). Até alguns anos atrás, a maior utilização do sisal era quase que exclusivamente em cordoarias, onde se destaca os fios para enfardamento – baler twine (MATTOSO et al., 1996). Durante a última década têm-se aumentado o interesse por essa fibra devido a sua capacidade de reforço quando adicionada a materiais poliméricos

(MATTOSO et al., 1996; PONGPRAYOON et al., 2008; SANGTHONG et al., 2009).

Fibras de celulose x Fibras de sisal

A Tabela 2.2 faz um comparativo entre as fibras de sisal e as de celulose branqueadas, utilizadas nesse trabalho, quanto às quantidades de extrativos, celulose, lignina e umidade. Esses componentes foram determinados conforme descrito no Capítulo 3.

Tabela 2.2 – Quadro comparativo entre as fibras de sisal e fibras de celulose.

Amostra	Umidade (%)	Extrativos (% em base seca)	Celulose (% em base seca)	Lignina (% em base seca)
Sisal	9,28	15,89	58,14	12,85
Celulose	6,83	0,96	91,97	0,62

Os resultados encontrados para a fibra de sisal, com a análise laboratorial, corroboram aos relatados na literatura. As fibras de sisal geralmente são constituídas de celulose (55-78%), hemicelulose (10,0-14,2%), lignina (8,0-11,0%), pectina (0,8%), cera (0,3%) e componentes solúveis em água (PONGPRAYOON et al., 2008; BARRETO et al., 2011). Essas variações na composição química da fibra são o resultado das diferentes fontes, idade da planta, método de análise, entre outros (LI et al., 2000).

Já a fibra de celulose, por ter passado por uma série de tratamentos apresentou em sua composição uma porcentagem significativa de celulose e pouca lignina.

2.6 PLASTIFICANTES

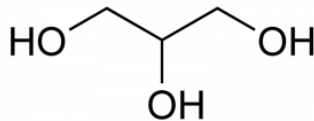
Os plastificantes são aditivos com alto ponto de fusão e baixa volatilidade que podem ser incorporados aos filmes com o objetivo de aumentar a sua flexibilidade e melhorar sua processabilidade. Contudo, geralmente tornam o filme mais hidrofílico o que, por sua vez, aumenta a permeabilidade ao vapor de água (MÜLLER, 2007; GHANBARZADEH et al., 2010).

A plastificação de um polímero consiste em adicionar os plastificantes para alterar a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas. Quanto menor for a molécula do plastificante, maior será a sua inserção na matriz polimérica e maiores

serão os seus efeitos. Em polímeros semi-cristalinos, como é o caso do amido, a plastificação afeta primariamente as regiões amorfas, de forma que quanto maior o grau de cristalinidade menor é a ação do plastificante (RABELLO, 2000). Os plastificantes, quando adicionados aos polímeros, atuam como solventes sendo que suas moléculas penetram na fase polimérica, modificando seu arranjo conformacional. Caso o plastificante seja compatível com o polímero, suas moléculas vão se posicionando entre as moléculas do polímero e provocam a separação entre elas. Com isso, há o aumento da mobilidade das cadeias e unidades monoméricas (CARR, 2007). Os rearranjos, pelo qual o polímero passa, resultam em uma diminuição da força intermolecular na cadeia polimérica, caracterizando a flexibilidade.

Os plastificantes mais utilizados para a elaboração de filmes biodegradáveis são os polióis (glicerol, sorbitol, entre outros), uma vez que interagem com as cadeias de amido através de pontes de hidrogênio (DIAS, 2008). A Figura 2.6 mostra a estrutura da molécula de glicerol.

Figura 2.6 – Estrutura do glicerol.



2.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES

A reologia pode ser vista como a ciência da deformação e do escoamento da matéria, ou seja, é o estudo da maneira segundo a qual os materiais respondem à aplicação de uma determinada tensão ou deformação. Ela pode ser aplicada em diversas áreas de estudo, pois todos os materiais possuem propriedades reológicas (TONELI et al., 2005).

Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como elástico ou viscoso (FREIRE, 2009). Entretanto, muitos fenômenos não podem ser descritos apenas em função da viscosidade e o comportamento elástico deve ser levado em consideração. Materiais com essas características são chamados materiais viscoelásticos (STEFFE, 1992). Os polímeros apresentam comportamento viscoelástico devido às suas fracas forças de atração

intermolecular e da flexibilidade das cadeias poliméricas o que, por sua vez, influenciam no seu desempenho mecânico.

As propriedades mecânicas dos filmes poliméricos afetam fabricantes e usuários de embalagens flexíveis e estão associadas a questões críticas como produtividade, custo, perdas e segurança (SARANTÓPOULOS et al., 2002). O objetivo dos ensaios mecânicos é orientar o desenvolvimento de materiais e estruturas permitindo a especificação e a avaliação da qualidade do material de embalagem.

Ensaio de Tração

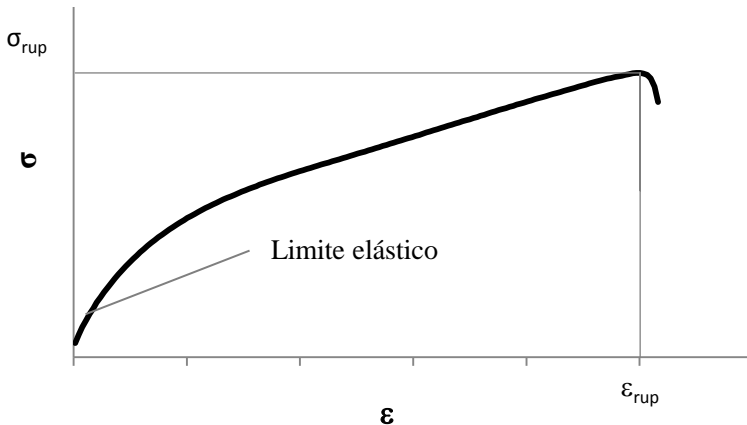
O teste de tração expressa a resistência do material à deformação por alongamento quando submetido à tração, solicitação característica das máquinas de acondicionamento, dos processos de conversão e do manuseio de embalagens (OLIVEIRA et al., 1996; SARANTÓPOULOS et al., 2002).

As propriedades de tração são dependentes do tipo de material, da espessura, do grau de orientação e, no caso do ensaio, das dimensões de corpo-de-prova, da velocidade de tração, da forma de fixação dos corpos-de-prova, das distâncias entre as garras e da maneira de medir a deformação (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A deformação é o alongamento relativo do corpo-de-prova em relação ao seu comprimento original. Observa-se que inicialmente o material oferece resistência crescente à solicitação de tração, a qual provoca seu alongamento. A partir de certo ponto, o aumento da resistência passa a ser menor para um mesmo aumento de deformação até que se alcança o ponto de escoamento, no qual é possível alongar o filme sem que este responda com um aumento de resistência. Continuando o alongamento, o material resiste até que ocorre sua ruptura (MILTZ, 1992; LEWIS, 1993).

O ensaio de tração também fornece: a tensão de ruptura (σ_{rup}), que se refere à tensão máxima suportada pelo filme sob as condições de ensaio e que depende da velocidade de deformação aplicada; e, o módulo de elasticidade (E), cuja unidade é dada em unidades de tensão (Pa) e diz respeito à rigidez do filme, sendo calculada pelo coeficiente angular da porção linear da curva de tensão/deformação dentro do limite elástico, no qual a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão (MANO, 1991). A Figura 2.7 representa uma curva típica do ensaio de tração para os filmes de amido-fibras.

Figura 2.7 – Ensaio de tração.



Ensaio de Resistência à Perfuração

Este ensaio visa avaliar os parâmetros de qualidade de materiais utilizados no acondicionamento de produtos com pontas, cantos vivos e outros tipos de protuberâncias que possam danificar a embalagem durante o acondicionamento e a distribuição. É, também, de grande utilidade quando se deseja dificultar a violação de uma embalagem (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A resistência é dependente do material presente na estrutura, da espessura, do formato da ponteira, da presença ou grau de orientação, do módulo de elasticidade, da taxa de penetração (velocidade do ensaio), entre outros (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Ensaio de Resistência da Termossoldagem à Tração

Segundo Sarantópoulos et al. (2002), a termossoldagem é o processo pelo qual duas estruturas contendo pelo menos uma camada de termoplástico na interface são unidas pela ação combinada de calor e pressão. A camada de material responsável pela termossoldagem encontra-se na face interna da estrutura sendo que, desta maneira, o calor transmitido por condução deve ser suficiente para fundir as interfaces e promover a termossoldagem. A pressão aplicada é fundamental para reduzir as distâncias entre as superfícies a serem fundidas. Outro fator importante é o tempo de aplicação da pressão e da

temperatura (SARANTÓPOULOS et al., 2002; ABDORREZA et al., 2011; LÓPEZ et al., 2011).

As amostras, quando submetidas ao ensaio de resistência à termossoldagem, podem apresentar diferentes tipos de falhas como: adesiva, coesiva, delaminação, quebra próxima à termossoldagem, quebra distante da termossoldagem, alongamento e adesiva + alongamento (ASTM F88-00, 2001).

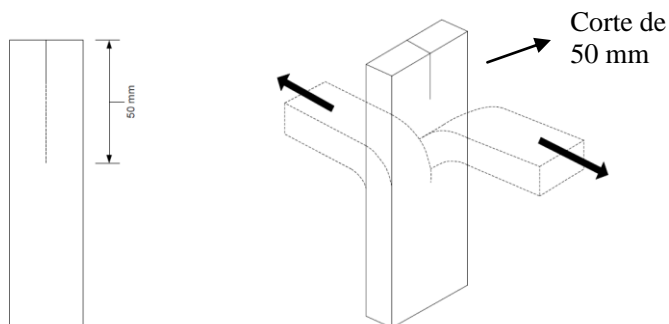
Para as falhas do tipo adesiva, coesiva ou por delaminação, é interessante conhecer a resistência média da termossoldagem obtida desprezando-se as porções iniciais e finais da curva força *versus* deformação. Já no caso de falhas por quebra, rasgamento ou alongamento não há interesse em expressar a resistência média, pois indicam que a resistência da termossoldagem à tração propriamente dita é superior à resistência medida (ASTM F88-00, 2001).

Ensaio de Resistência ao Rasgamento

De acordo com Sarantópoulos et al. (2002), a resistência ao rasgamento é um parâmetro de resistência mecânica útil para a especificação e avaliação da qualidade de um material flexível. Esta propriedade é função da natureza química, espessura, presença e grau de orientação e direção do filme que está sendo ensaiado.

Há, basicamente, dois tipos de resistência ao rasgamento: aquela necessária para iniciar o rasgo (resistência inicial) e aquela necessária para propagar um rasgo já iniciado (resistência interna ao rasgamento). Será analisada somente a resistência interna ao rasgamento neste trabalho (Figura 2.8).

Figura 2.8 – Esquema do corpo-de-prova.



Fonte: adaptado de Sarantópoulos et al. (2002).

2.8 PROPRIEDADES DE BARREIRA

Permeabilidade ao vapor da água

As embalagens têm como função proteger o produto da ação de gases, luzes, odores e vapor da água, além dos danos físicos que possam ser causados ao produto. Devem, também, constituir uma barreira que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o produto em seu interior (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Para os filmes hidrofílicos, a permeabilidade ao vapor da água é uma das propriedades mais discutidas, pois é influenciada pelas características intrínsecas do material, pelo teor do plastificante e pelas condições ambientais de umidade relativa e temperatura às quais se encontram expostos (MÜLLER et al., 2008).

A propriedade de permeabilidade ao vapor da água deve ser levada em consideração quando se determina as possíveis aplicações dos filmes em embalagens (MORAES, 2009). Filmes muito permeáveis ao vapor da água não podem ser usados para embalar produtos que não possam absorver água como, por exemplo, os produtos desidratados. As propriedades de barreira dos filmes dependem de vários fatores, tais como: área e espessura do filme; tempo de permeação; temperatura; densidade; coeficiente de solubilidade do polímero com a água e morfologia e concentração das macromoléculas. A presença de plastificantes nos polímeros faz com que aumente a taxa de difusão (DIAS, 2008; MORAES, 2009).

A permeabilidade em filmes poliméricos se dá por meio de três etapas: (I) solubilização do permeante na superfície do filme, (II) difusão do permeante através do filme polimérico de acordo com o gradiente de concentração dos dois lados do filme e (III) desorção do permeante no lado oposto do filme (KESTER; FENNEMA, 1986; GARCIA et al., 1989). As etapas I e II do processo de permeação dependem da solubilidade do permeante no polímero. A quantidade de permeante que irá se dissolver é determinada pelas ligações (van der Waals ou pontes de hidrogênio) entre o permeante e as moléculas do polímero (KESTER; FENNEMA, 1986; GARCIA et al., 1989; DIAS, 2008). A difusão de moléculas pequenas através de materiais poliméricos se dá nas regiões amorfas, onde as cadeias macromoleculares estão mais afastadas, ou através dos espaços vazios formados pela movimentação da cadeia polimérica. A presença de domínios cristalinos diminui bastante a permeabilidade (MANO, 1991).

Isotermas de sorção

As isotermas de sorção de umidade de filmes de amido e proteínas têm sido representadas na literatura por diversas equações, entre elas a de Guggenheim, Anderson e de Boer – GAB (ANDERSON, 1946):

$$X_{eq} = \frac{k.X_m.C.a_w}{(1-k.a_w)(1-k.a_w+C.k.a_w)} \quad [2.1]$$

sendo, X_{eq} a umidade de equilíbrio da amostra, a_w a atividade de água à qual a amostra foi acondicionada, k a constante de GAB relacionada à energia de interação das moléculas adsorvidas na multicamada, C a constante relacionada à energia de interação das moléculas na monocamada e X_m a umidade na monocamada molecular.

O modelo de GAB é uma extensão do modelo de BET (Brunauer, Emmett, Teller), com um fator de correção (C), que leva em conta as mudanças estruturais dos filmes de amido. A equação de BET é válida somente para a faixa de 10-50% UR, pois essa equação não leva em conta o efeito da água na mudança estrutural dos filmes, o que normalmente ocorre acima de 70% UR. Com a inclusão desse fator, o modelo de GAB é válido para quase todas as umidades relativas e se ajusta bem aos dados experimentais (ZHANG et al., 2011).

Com o auxílio dessa equação pode-se investigar quais os mecanismos que controlam o transporte de massa nos filmes, assim como as importâncias relativas dos mesmos para cada condição de UR e composição dos filmes.

2.9 PROPRIEDADES TÉRMICAS

De acordo com Mackenzie (1979), a análise térmica pode ser definida como sendo um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma rampa de temperatura pré-estabelecida.

Nos polímeros à base de amido, as propriedades resultantes do seu tratamento térmico são muito mais complexas do que as que ocorrem em polímeros convencionais, devido às múltiplas reações químicas e físicas que podem ocorrer durante o processamento, como a difusão da água, expansão granular, gelatinização, decomposição, fusão e cristalização (LIU et al., 2009).

Os equipamentos geralmente utilizados para o estudo das propriedades térmicas dos materiais são: o de análise termogravimétrica (TGA), o de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e o de análise térmica dinâmico-mecânica (TDMA).

Nas análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), há um acompanhamento quantitativo da variação da energia entre a amostra e a referência enquanto são submetidos a uma programação controlada de temperatura. As áreas dos picos endotérmicos e exotérmicos estão relacionadas com as energias envolvidas nos processos, sendo utilizados padrões para calibração do equipamento. Os padrões utilizados apresentam variação de entalpia conhecida, normalmente de fusão, e a área do pico deste processo é comparada com a área do processo apresentado pela amostra (WENDLANDT, 1986).

As curvas da análise termogravimétrica (TGA) fornecem informações sobre as variações de massa em função do tempo e/ou temperatura (sob determinadas condições atmosféricas). Os experimentos são executados por meio de uma termobalança de elevada sensibilidade, reprodutibilidade e resposta rápida às variações de massa. Ao analisar as curvas, é possível obter informações relativas à composição e à estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e do resíduo formado (WENDLANDT, 1986; SILVA et al., 2007). A DTG é a derivada primeira da curva TGA. Na DTG as variações de massa da curva TGA são substituídas por picos que determinam áreas proporcionais às variações de massa, tornando as informações visualmente mais acessíveis e com melhor resolução. A curva de DTG permite: obter a razão de Dm (variação de massa), a partir da altura do pico naquela temperatura; obter as temperaturas correspondentes ao início e ao final da reação com maior exatidão, e também, na maioria das vezes, calcular a Dm no caso de sobreposição de reações (IONASHIRO; GIOLITO, 1980; WENDLANDT, 1986; SILVA et al., 2007).

Durante o processo de aquecimento ou resfriamento de uma amostra, essa pode sofrer alterações devido a eventos endotérmicos ou exotérmicos. Quando isso ocorre, o fluxo de calor diferencial necessário para manter a amostra e o material de referência à mesma temperatura é registrado e corresponde às transições de primeira ordem. Na transição de primeira ordem ocorrem fenômenos químicos (decomposição, combustão) ou físicos (mudança de estado e transições cristalinas), caracterizados pela formação de picos nas curvas DTG/DSC. As transições de segunda ordem são caracterizadas pela variação da

capacidade calorífica, não havendo variação de entalpia e nem a formação de picos. Um exemplo desse tipo de transição é a transição vítrea, temperatura na qual se inicia o movimento de segmentos de uma cadeia polimérica, que é evidenciada nas curvas DTG/DSC por uma variação na linha base no sentido endotérmico (IONASHIRO; GIOLITO, 1980; SILVA et al., 2007).

É importante a associação de dados provenientes dos ensaios de TGA/DTG e DSC, para melhor caracterização de materiais, visto que a TGA/DTG indica eventos térmicos relacionados a variações de massa, enquanto a DSC detecta eventos associados ou não à perda de massa (WENDLANDT, 1986; SILVA et al., 2007).

2.10 PROPRIEDADES ÓTICAS

Para uma boa apresentação visual do produto, às vezes é desejável que as embalagens plásticas apresentem elevado brilho e transparência (opacidade) (OLIVEIRA et al., 1996). Entretanto, no acondicionamento de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz, a proteção contra a incidência de luz se faz necessária (RIGO, 2006).

Um objeto é descrito como transparente quando a luz incidente o atravessa com o mínimo de absorção ou reflexão e, como opaco, quando absorve e/ou reflete toda a luz incidente nele, sem que ocorra alguma transmissão de luz (FERREIRA, 1981). A estrutura química do material, relacionada à sua massa molecular, e a sua espessura determinam a transparência ou a opacidade do polímero (DAVAÇO, 2006; ROCHA, 2009). Segundo Alves et al. (1998), a transparência está relacionada com o grau de cristalinidade porque as regiões cristalinas dos polímeros refletem ou desviam o feixe de luz incidente.

A opacidade dos filmes pode ser determinada através da luz refletida, com o auxílio de um espectrofotômetro. Para a avaliação desse parâmetro é recomendado que as amostras sejam avaliadas com a mesma data de fabricação, para que possíveis degradações do material não interfiram nos resultados (RIGO, 2006).

2.11 MOLHABILIDADE DE SUPERFÍCIES E O ÂNGULO DE CONTATO

O ângulo de contato representa o valor em graus que uma determinada substância líquida forma com a superfície, como o ângulo

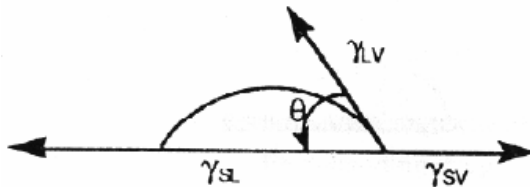
formado de uma gota de água sobre a superfície de um filme. Com a medição do ângulo de contato é possível avaliar a afinidade seletiva da superfície com a substância líquida e caracterizar o comportamento cinético, em média, da molhabilidade de um material a nível macroscópico (EDWARDS et al., 1991; ÀNGLES; DUFRESNE, 2000; SILVA et al., 2007; BASTOS, 2010).

A molhabilidade das superfícies sólidas é governada pela composição química e pela topografia da superfície. O método da gota séssil é o mais conhecido e utilizado para a mensuração do ângulo de contato. Esse método também permite acompanhar a evolução do ângulo de contato com o tempo até que atinja o equilíbrio (ângulo de contato estático), determinando a cinética da molhabilidade. O ângulo de contato formado pelo líquido é medido pela linha que define a interface sólido-líquido-vapor. O ângulo é relacionado com a tensão interfacial sólido-líquido, γ_{SL} , energia livre de superfície, γ_{SV} , e tensão da superfície líquida, γ_L , por meio da equação de Young (EDWARDS et al., 1991; ULMAN, 1991; CHEN et al., 2009):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{SV}}{\gamma_L} \quad [2.2]$$

Ao pingar um líquido sobre uma superfície forma-se um ângulo θ , o ângulo de contato com a superfície. A Figura 2.9 apresenta uma ilustração da equação de Young. O balanço entre forças coesivas em um líquido e forças adesivas entre o sólido e o líquido define o ângulo de contato de uma gota sobre uma superfície sólida (EDWARDS et al., 1991; BASTOS, 2010).

Figura 2.9 – Gota sobre uma superfície sólida.



Fonte: Ulman (1991).

Superfícies sólidas que apresentam um ângulo $\theta > 90^\circ$ possuem menor molhabilidade e energia de superfície, sendo consideradas hidrofóbicas. Para essas superfícies a gota líquida tende a se movimentar sobre a superfície com uma mínima penetração nos poros capilares.

Superfícies sólidas que apresentam um ângulo $\theta < 90^\circ$ apresentam maior molhabilidade e energia de superfície, sendo consideradas hidrofílicas (CASSIE; BAXTER, 1954). Como a interação entre as superfícies sólida e líquida aumenta com o tempo, o líquido se espalha até $\theta=0^\circ$. Superfícies reais raramente exibem um único ângulo de contato no equilíbrio termodinâmico e, dessa maneira, um ângulo de contato é medido quando a gota avança ou retrocede na superfície anterior à medida (EDWARDS et al., 1991; ULMAN, 1991; BASTOS, 2010).

Os parâmetros mais importantes que afetam a medição do ângulo de contato são a temperatura, a vibração, a umidade relativa, a dimensão da gota e as características do material, como interações polares e apolares, cristalinidade da superfície, peso molecular, conformação das cadeias do material, entre outros (ABBASIAN et al., 2004; SILVA et al., 2007; BASTOS, 2010). Esses parâmetros devem ser levados em conta na hora do ensaio.

A histerese ($\Delta\theta$) do ângulo de contato pode estar relacionada a uma série de fatores como a polaridade, heterogeneidade e rugosidade da superfície e, também, a polaridade do líquido em contato (CASSIE; BAXTER, 1954; CHEN et al., 2009; BASTOS, 2010). Para que as superfícies que apresentam diferentes níveis de rugosidade e que têm composição química similar possam ser comparadas, sugere-se que um ângulo de contato verdadeiro (θ_v), um ângulo de contato observado (θ) e um fator de rugosidade (r), que é definido como a taxa entre a área real da superfície e a área geométrica ($r \geq 1$), forneça a seguinte relação (modelo de Wenzel):

$$\cos \theta = r \cdot \cos \theta_v \quad [2.3]$$

A rugosidade pode aumentar o ângulo de contato que é maior do que 90° e diminuir aquele que é menor do que 90° . Em uma superfície apolar o aumento da rugosidade resulta no aumento do ângulo de contato no avanço e diminui o ângulo de contato no retrocesso e como resultado aumenta a histerese (CASSIE; BAXTER, 1954; BASTOS, 2010). O fator de rugosidade é um valor numérico resultante de integrações ou de operações matemáticas simples de perfis amostrais de superfícies. Essa representação fica sujeita a diversos erros de medição e interpretação (MARTINS, 2005).

A molhabilidade deve ser estudada para cada nova superfície, pois é uma medida sensível da composição e da estrutura da superfície.

2.12 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O impacto ambiental ocasionado pelo acúmulo de embalagens provenientes de materiais sintéticos e as dificuldades de reciclagem justificam a pesquisa de materiais alternativos, como os polímeros derivados de produtos naturais. Os filmes de amido incorporados com fibras, como as de sisal ou de celulose, apresentam boa resistência mecânica e maior estabilidade em relação à umidade relativa. Esses filmes podem constituir uma alternativa viável para a formação de embalagens para armazenar produtos de superfície seca, substituindo os polímeros sintéticos.

CAPÍTULO 3

CAPÍTULO 3 – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO ADICIONADOS DE FIBRAS DE SISAL

3.1 INTRODUÇÃO

Na última década, têm-se desenvolvido vários trabalhos na área de compósitos reforçados com fibras vegetais, devido ao seu baixo preço e o fato de serem biodegradáveis. O sisal (*Agave sisalana*) é um bom exemplo de fibras que podem ser utilizadas por causa das suas propriedades e do seu fácil cultivo (BARRETO et al., 2011).

Os principais componentes das fibras vegetais são a lignina, a hemicelulose, a celulose, as pectinas e as ceras. A celulose, que é responsável pelas propriedades mecânicas da fibra natural, é ordenada em micro-fibrilas encobertas por outros dois componentes principais: hemicelulose e lignina. Esses três componentes são responsáveis pelas propriedades físicas das fibras (BARRETO et al., 2011). A grande quantidade de grupos hidroxila da celulose, presente nas fibras de sisal, conferem a esse material propriedades hidrofílicas (LI et al., 2000).

A celulose, quando passa por um processo de hidrólise, pode ser dividida em: alfa-celulose, que é a celulose não degradada; beta-celulose, que é degradada, e gama-celulose que é, principalmente, hemicelulose. Experimentalmente, a alfa-celulose não se dissolve em solução aquosa de 17,5% (m/v) de hidróxido de sódio. A diferença entre a celulose degradada e a não degradada é o tamanho da molécula e o número de resíduos de glicose presentes, maior na alfa do que na beta-celulose (PEREIRA, 2010).

A lignina é um biopolímero aromático, derivado de unidades fenilpropanoides de estrutura complexa, que integra a parede celular e está presente em todas as plantas vasculares. A estrutura das ligninas varia quando se passa de uma espécie vegetal para outra ou, até mesmo, dentro da mesma espécie, quando são analisadas partes diferentes do vegetal. Esse polímero pode ser classificado em lignina *core* e *não core*. A lignina *core* consiste de polímeros fenilpropanoides da parede celular, que são altamente condensados e muito resistentes à degradação. Eles são compostos de unidades *p*-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S), em proporções diferentes, de acordo com a origem vegetal. A lignina *não core* consiste de compostos fenólicos de baixa massa molar,

liberados da parede celular por hidrólise, que é representada por ácidos *p*-hidroxicinâmico éster-ligados (SALIBA et al., 2001).

A hemicelulose é um grande grupo de polissacarídeos encontrado na primeira e na segunda parede celular das plantas. A combinação da celulose e da hemicelulose é chamada de holocelulose (JOHN; THOMAS, 2008; BARRETO et al., 2011).

As propriedades mecânicas de uma matriz polimérica incorporada com fibras naturais são altamente dependentes da ligação interfacial entre a fibra e a matriz polimérica. A principal função dessa interface é facilitar a transferência da tensão de fibra para fibra, de um lado da matriz até o outro (LI et al., 2000; PONGPRAYOON et al., 2008; SANGTHONG et al., 2009). A fibra de sisal é uma fibra dura, que necessita passar por um tratamento inicial para que se desintegre em fibrilas, aumentando sua área superficial e facilitando a sua incorporação na matriz polimérica (MORAES, 2010; BARRETO et al., 2011).

Há vários métodos sendo estudados para melhorar a compatibilidade entre a fibra e o polímero, como os tratamentos alcalinos, enxerto por copolimerização de monômeros diretamente sobre a superfície e tratamento da superfície por polimerização admicelar (PONGPRAYOON et al., 2008; SANGTHONG et al., 2009). O tratamento químico, com solução alcalina, dado às fibras visa remover parcialmente a lignina, a hemicelulose, a cera, os óleos e outros resíduos que estejam na superfície das fibras (MORAES, 2010; BARRETO et al., 2011). Esse tratamento também permite que a fibra se desfaça em porções menores (fibrilas).

3.2 OBJETIVOS

Nesse capítulo serão abordadas diferentes maneiras de como preparar as fibras de sisal para serem incorporadas ao filme de amido e a caracterização desses filmes e fibras modificadas.

3.3 MATERIAL E MÉTODOS

3.3.1 Matérias-Primas

O amido de mandioca (polvilho doce da marca Yoki Alimentos S.A., Pouso Alegre, Brasil), utilizado para os experimentos, foi adquirido na rede local de supermercados (Florianópolis, Brasil). O plastificante utilizado foi o glicerol (PA) da marca Nuclear (Diadema,

Brasil). A solução alcalina foi preparada com NaOH 99% PA da marca Nuclear (Diadema, Brasil). As fibras de sisal foram adquiridas da empresa Sisalândia Fios Naturais LTDA (Retirolândia, Brasil).

3.3.2 Preparação das Fibras

Não foi possível formar filmes homogêneos com as fibras de sisal sem nenhum tratamento (fibra bruta), pois como se pode observar na Figura 3.1 essas fibras são longas e acabam de aglomerando em partes do filme (não dispersa na matriz polimérica). O filme formado apresentou regiões com fibras aglomeradas e regiões sem fibras impossibilitando as análises.

Figura 3.1 – Fibras de sisal.



Por esse motivo, as fibras de sisal utilizadas passaram por três tipos diferentes de tratamentos antes de serem incorporadas aos filmes, com o intuito de definir qual desses tratamentos proporcionaria um filme com melhores qualidades. Os tratamentos utilizados estão esquematizados nas Figuras 3.2 e 3.3.

Figura 3.2 – Esquema de preparação das fibras de sisal (primeiro e segundo tratamentos).

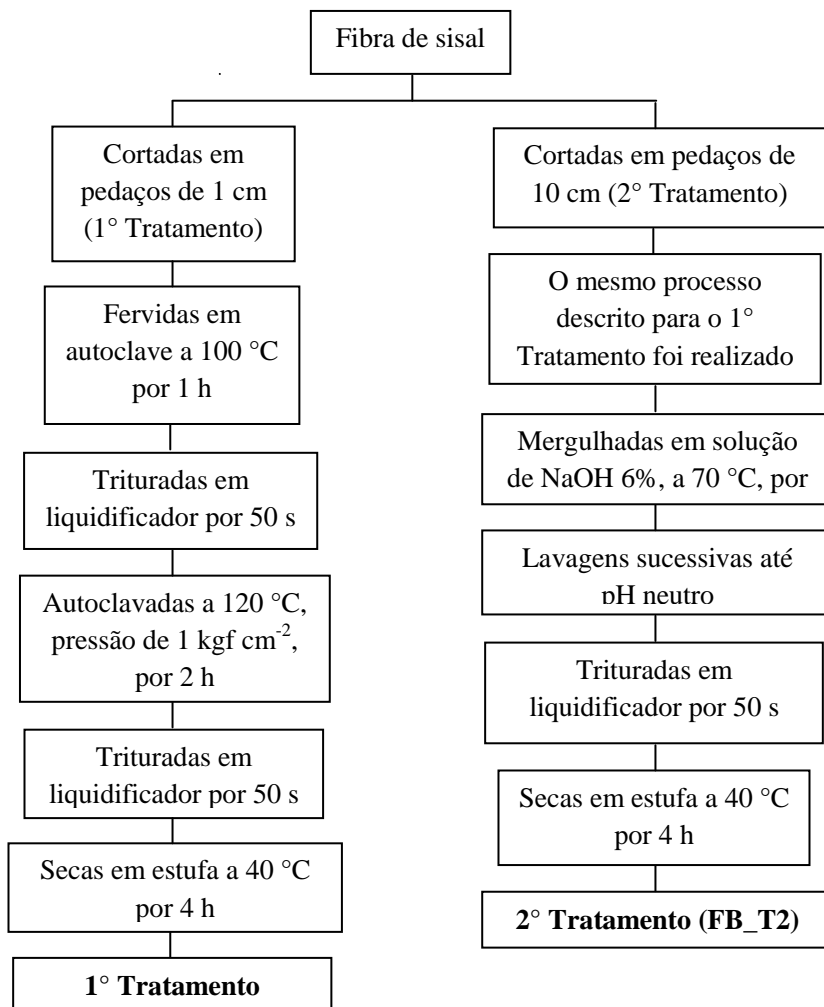
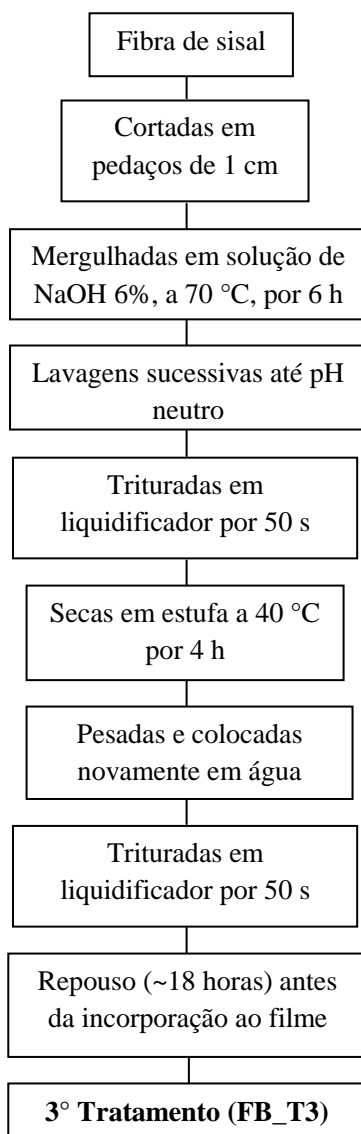


Figura 3.3 – Esquema de preparação das fibras de sisal (terceiro tratamento).



3.3.3 Preparo dos Filmes

Todos os filmes estudados neste trabalho foram elaborados pela técnica de *tape-casting* e formados a partir de uma suspensão filmogênica com 3 g de fécula de mandioca/100 g de suspensão, 30 g de fibras/100 g de amido seco e 30 g de glicerol/100 g de amido seco, usado como plastificante. Essa escolha foi feita com base em trabalhos anteriores desenvolvidos no laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos, PROFI, UFSC (MÜLLER, 2007; MORAES, 2009).

Nos ensaios de caracterização dos filmes, foi utilizada uma legenda identificada por dois dígitos separados por *underline* () na forma SF/FS_ST/T1/T2/T3. O primeiro dígito se refere ao filme com e sem a fibra de sisal – FS = com fibra de sisal e SF = filme controle (sem adição de fibras), e o segundo dígito refere-se aos tratamentos dados à fibra – ST = sem tratamento, T1 = primeiro tratamento, T2 = segundo tratamento e T3 = terceiro tratamento. Exemplo: FS_T3 – filme incorporado com as fibras de sisal que passaram pelo terceiro tratamento.

Nos ensaios de caracterização das fibras, essas foram identificadas como: FB_ST/T1/T2/T3, na qual o primeiro dígito se refere à fibra de sisal – FB, e o segundo dígito refere-se aos tratamentos dados à fibra – ST = sem tratamento, T1 = primeiro tratamento, T2 = segundo tratamento e T3 = terceiro tratamento. Exemplo: FB_T1 – fibras de sisal que passaram pelo primeiro tratamento.

Inicialmente, misturou-se a água, as fibras (já tratadas), o glicerol e o amido em um béquer. Essa mistura foi aquecida até 74 °C (para garantir a gelatinização do amido de mandioca) sob agitação manual, em banho termostático (TE-184, Tecnal, Piracicaba, Brasil) a uma taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹, para formar a suspensão filmogênica. Essa suspensão foi então espalhada em placa de acrílico (40 cm × 84 cm) com o auxílio de um dispositivo de abertura em espessuras pré-determinadas – *doctor-blade* (BYK, Shanghai, China). A placa foi recoberta com filme de poliéster com espessura de 0,025 mm (filme de Mylar®) antes do espalhamento da suspensão, para facilitar a retirada do filme do suporte. A abertura do espalhador utilizada para a comparação entre os filmes com diferentes tratamentos da fibra foi a de 4 mm, pois essa abertura foi considerada a mais apropriada para a formação da sacola (explicado em detalhes no Capítulo 4). O esquema dessa técnica está representado na Figura 3.5.

A secagem foi realizada sobre a placa de acrílico, que contém uma serpentina interna para circulação de água. Essa serpentina é alimentada por um banho de água a 60 °C. A circulação de ar, à temperatura de 20 °C, foi realizada com a ajuda de um exaustor na capela, para garantir a retirada do vapor de água produzido pela secagem.

As figuras abaixo mostram a placa de acrílico, de medidas 40 cm x 84 cm, na qual é feita a secagem (Figura 3.4); o espalhador com o qual é possível controlar a espessura do filme (Figura 3.5.a) e como é feito o espalhamento do filme (Figura 3.5.b).

Figura 3.4 – Placa de acrílico com serpentina por onde a água aquecida escoa, alimentada por um banho de água a 60 °C.

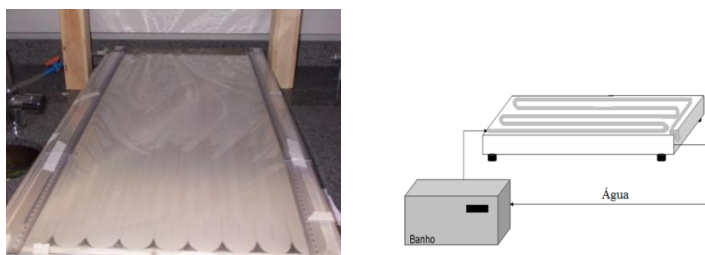


Figura 3.5 – (a) Espalhador utilizado para nivelar a espessura do filme; (b) processo de confecção do filme.



O término da secagem se dá quando o filme pode ser facilmente retirado (descolado) da superfície em que se encontra.

Ensaio controle

Filmes elaborados com 3 g de fécula de mandioca/100 g de suspensão e 30 g de glicerol/100 g de amido seco foram utilizados para comparação com os filmes adicionados de fibras.

3.3.4 Caracterização das fibras

Extrativos

Os extrativos são compostos solúveis em solventes orgânicos. A extração feita à base da mistura etanol-tolueno permite retirar carboidratos de baixo peso molecular, tais como: sais, ácidos graxos, resinas, fotoesteróis, hidrocarbonetos não voláteis, e outros compostos solúveis em água (Norma TAPPI T204 cm-97).

Na extração, empregou-se o extrator Soxhlet, sendo utilizados 9 g de amostra (seca em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a obtenção de peso constante) e 350 ml de uma solução de etanol-tolueno (1:2 (v/v)). As amostras foram condicionadas em um cartucho confeccionado com papel de filtro e colocadas dentro da coluna do Soxhlet. O solvente foi colocado em um balão de 500 ml, sendo que o material foi extraído por 6 horas.

Teor de lignina

O teor de lignina foi determinado pelo método denominado lignina KLASON (TAPPI T222 om-88). Inicialmente, tomou-se 1,2 g de material livre de extrativos (base seca) e macerou-se em 12 ml de ácido sulfúrico a 72%, em banho-maria com temperatura mantida entre $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 1 hora. A seguir, o material foi transferido para um balão de 1000 ml, diluído em 336 ml de água destilada e fervido sob refluxo por 4 horas. Realizou-se a filtragem do material em papel filtro previamente seco e pesado, lavando-se o material residual (lignina KLASON) com 2000 ml de água quente. O papel filtro foi colocado em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a obtenção de peso constante. O teor de lignina foi determinado dividindo-se a massa de lignina obtida pela massa da amostra antes da extração e convertendo-se em porcentagem conforme a Equação 3.1:

$$Lignina (\%) = \frac{\text{massa de lignina (g)} \times 100}{\text{massa vegetal (g)}} \quad [3.1]$$

Teor de celulose

O teor de celulose foi determinada seguindo abordagem Kurschner-Hoffner que consiste em tratar 5 g de amostra livre de extrativos com 125 ml de soluções alcoólicas de ácido nítrico (BROWNING, 1967), sob refluxo, durante quatro ciclos de 1 hora. Depois de cada ciclo, a solução de ácido nítrico alcoólica foi removida por filtração e um novo volume da solução foi adicionado. No final dos quatro ciclos, a celulose foi filtrada, lavada, e colocada em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a obtenção de peso constante.

Umidade

Os teores de umidade das fibras foram determinados por gravimetria a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ até massa constante (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2004) e os resultados foram expressos em porcentagem.

3.3.5 Determinação das Espessuras dos Filmes

As espessuras dos filmes foram determinadas com o auxílio de um micrômetro digital (Mitutoyo Co., Japão). A espessura média do filme foi calculada a partir de 50 medidas aleatórias tomadas em diferentes partes do filme.

3.3.6 Densidades dos Filmes

As densidades foram determinadas cortando-se amostras de 2 cm x 2 cm dos filmes. Essas amostras foram desidratadas em dessecador com sílica gel por três semanas e depois foram pesadas. O cálculo da densidade foi feito com o auxílio da Equação 3.2:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{m}{A \cdot e} \quad [3.2]$$

na qual, m é a massa da amostra pesada, A é a área da amostra (4 cm^2) e e é a espessura da amostra.

3.3.7 Ensaios de Tração

Para estes ensaios, os filmes foram cortados em corpos-de-prova com 25 mm de largura e 100 mm de comprimento e condicionados durante 48 horas em umidade relativa de 58% (condição

escolhida para padronizar os ensaios), à temperatura de 25 °C. Para cada filme, cortou-se 12 corpos-de-prova. A resistência à tração foi medida tanto na direção paralela ao espalhamento da suspensão filmogênica quanto na direção perpendicular ao espalhamento.

Após o condicionamento, os ensaios de tração foram realizados em texturômetro (TA-XT2i, Stable MicroSystem, Surrey, Inglaterra) auxiliado pelo programa Texture Expert Exceed, versão 2.61. A tensão na ruptura, o alongamento na ruptura e o módulo de Young dos corpos-de-prova foram determinados com base no método D882-00 da American Society for Testing and Materials (ASTM, 2000), com distância inicial das garras de 50 mm e velocidade de tração de $0,8 \text{ mm s}^{-1}$.

Os resultados foram tratados estatisticamente através da análise de variância (ANOVA) pelo teste de Tukey a 95% de confiança, através do programa *Statistica 7.0* (StatSoft, Tulsa, Estados Unidos).

3.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia foram realizadas logo após a secagem dos filmes. As amostras foram recobertas com uma camada de ouro, de aproximadamente 60 nm, por um metalizador (Baltec SCD 0005). Para as análises, foi utilizado um eletrônico de varredura (Philips XL-30), com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários e retro-espalhados. Foram realizadas análises da superfície exposta ao ar de secagem (superfície rugosa), da superfície de secagem em contato com a placa de acrílico (superfície lisa) e da fratura do filme, feita com nitrogênio líquido. Também foram analisadas as fibras de sisal modificadas e não modificadas, isoladamente.

3.3.9 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As fibras de sisal, sem tratamento e com os diferentes tratamentos, foram analisadas termicamente com o auxílio de DSC (Jade, Perkin-Elmer, Massachusetts, USA). Essas fibras foram previamente secas em estufa a vácuo (TE-395, Tecnal, Piracicaba, Brasil), durante 12 horas a 70 °C. A massa de fibra colocada no cadinho foi de $8,7 \pm 0,6 \text{ mg}$. A temperatura do ensaio variou de -10 a 400 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , em atmosfera de nitrogênio (fluxo de 50 mL min^{-1}). As análises foram realizadas em duplicata.

3.3.10 Análise Termogravimétrica (TGA)

Neste ensaio foram analisados os filmes com os diferentes tratamentos da fibra e, também, das fibras propriamente ditas – sem tratamento e com os diferentes tratamentos. A massa de fibras colocada no cadinho foi de $9,86 \pm 0,07$ mg e a massa de filme foi de $9,9 \pm 0,3$ mg. As análises foram realizadas em equipamento Shimadzu DTG-60 (Shimadzu do Brasil, Barra Funda, Brasil), em uma faixa de temperatura de 24 a 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e em atmosfera de nitrogênio (fluxo de 60 mL min⁻¹).

3.3.11 Isotermas de Sorção de Umidade

As isotermas de sorção de umidade dos filmes e das fibras foram determinadas (em duplicata) pelo método gravimétrico estático (LABUZA; BALL, 2000). Os filmes e as fibras foram desidratados em dessecador com sílica por 20 dias, à temperatura de 25 °C. Após este período, amostras de aproximadamente $0,5 \pm 0,1$ g foram pesadas em balança analítica (Shimadzu AY, Shimadzu do Brasil, Barra Funda, Brasil) e condicionadas em recipientes contendo diferentes soluções saturadas de sais (Tabela 3.1) e estes em estufa a 25 °C. Com base em trabalhos anteriormente desenvolvidos no laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI, UFSC) sabe-se que após vinte dias o equilíbrio é alcançado (MÜLLER, 2007; MORAES, 2009). Levando isso em consideração, depois de passados vinte dias a umidade das amostras foi determinada em estufa a 105 °C por 24 horas.

Tabela 3.1 – Umidades relativas obtidas por meio de soluções salinas saturadas a 25 °C.

Soluções salinas saturadas	UR a 25 °C (%)
LiCl	11
MgCl ₂	33
K ₂ CO ₃	43
Mg(NO ₃) ₂	53
NaNO ₂	64
NaCl	75
(NH ₃) ₂ SO ₄	81
KCl	85
BaCl ₂	90

FONTE: AOAC (1995).

O modelo de sorção de GAB, apresentado na Equação 2.1, foi ajustado aos dados experimentais. Os parâmetros dos modelos foram calculados por regressão não linear através do programa *Matlab R2007a* (The MathWorks Inc., Estados Unidos).

3.3.12 Permeabilidade ao Vapor da Água (PVA)

A permeabilidade ao vapor da água foi determinada gravimetricamente pelo método padrão da *American Society for Testing and Materials* E96-00 descrito por Sarantópoulos et al. (2002). Os filmes foram aplicados em cápsulas contendo cloreto de cálcio (CaCl₂) seco em estufa a 105 °C por 24 horas. Essas cápsulas foram vedadas por *o-ring* e fechadas por parafusos. Nestas condições, o ambiente interno da cápsula obtém uma umidade relativa de 2%. Todo o conjunto foi colocado em uma estufa com temperatura de 25 °C, numa câmara com umidade relativa de 75%, obtida através de uma solução saturada de NaCl (cloreto de sódio). O ganho de umidade foi determinado através de pesagens sucessivas a intervalos de tempo adequados.

A permeabilidade do filme foi calculada através da regressão linear entre o ganho de massa (g) e o tempo (h) durante o período de permeação em estado estacionário, para encontrar o coeficiente angular da reta que determina a quantidade de água absorvida pelo sal ao longo do tempo. A permeabilidade ao vapor de água (K^w) do filme foi calculada pela Equação 3.3.

$$K^w = \frac{W \cdot L}{A \cdot p_s \cdot (a_{w1} - a_{w2})} \quad [3.3]$$

na qual, W é a taxa de ganho de massa (água) pela célula de difusão (g h^{-1}), L é a espessura (m), A é a área (m^2), p_s é a pressão de saturação do vapor de água (Pa) e a_{w1} , a_{w2} são as atividades de água nas condições externa e interna da célula, respectivamente.

Os resultados foram tratados estatisticamente com o programa *Statistica 7.0* (StatSoft, Tulsa, Estados Unidos), pela análise de variância (ANOVA) pelo teste de Tukey a 95% de confiança.

3.3.13 Molhabilidade e Ângulo de Contato

O grau de hidrofiliicidade dos filmes, em nível macroscópico, foi determinado medindo-se o ângulo de contato com um goniômetro (modelo 250, Ramé-Hart, Succasunna, USA), operado em ar e a temperatura ambiente. Uma gota de $2,5 \mu\text{L}$ foi colocada sobre a superfície da amostra, sendo a imagem da gota capturada por uma câmera digital, conectada ao equipamento. Os ângulos de contato foram adquiridos automaticamente pelo computador conectado ao equipamento. Foram avaliadas ambas as superfícies do filme, o lado em contato com a placa (parte lisa) e o lado em contato com o ar (parte rugosa). A evolução do comportamento da gota de água sobre a superfície do filme foi medida em intervalos de 15 segundos em um tempo total de 600 segundos.

Este ensaio também foi realizado utilizando tinta de impressora, na cor preta (CartuchoETC, Rio de Janeiro, Brasil, $d = 1,6 \text{ g cm}^{-3}$), medindo a evolução do comportamento da gota em intervalo de 1 segundo num tempo total de 30 segundos. O objetivo dessa análise foi avaliar a capacidade do filme de ser impresso.

3.3.14 Análise Estatística

A Análise de Variância (ANOVA) é um procedimento utilizado para comparar três ou mais tratamentos e verificar se existem diferenças significativas entre os níveis dos fatores (tratamentos). O teste de Tukey permite avaliar a magnitude das diferenças entre dois ou mais tratamentos distintos utilizando um teste de comparações múltiplas. Esse teste permite avaliar qualquer contraste, sempre, entre duas médias de tratamentos, ou seja, não permite comparar grupos entre si. O teste

baseia-se na Diferença Mínima Significativa (DMS), Δ , sendo a equação dada da seguinte forma (RYAN, 2009):

$$\Delta = q \sqrt{\frac{QM Res}{r}} \quad [3.4]$$

em que, q é a amplitude total studentizada (tabelada), $QMRes$ é o quadrado médio do resíduo e r é o número de repetições. O valor de q depende do número de tratamentos e do número de graus de liberdade do resíduo. Também, em um teste de comparações de médias, deve-se determinar um nível de significância α para o teste. Normalmente, utiliza-se o nível de 5% ou 1% de significância.

Para este trabalho foi utilizado o nível de significância de 5% e as diferenças foram mostradas por meio de índices (^{a, b, c, A, B, C}) nas tabelas. As amostras com os mesmos índices não apresentaram diferença significativa entre si ($p > 0,05$). Exemplo: 1,2^a e 3^a. Já as amostras com índices diferentes, apresentaram diferença significativa entre si ($p < 0,05$). Exemplo: 1,2^a e 9^b.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teor de extrativos, celulose e lignina

A Tabela 3.2 traz a porcentagem dos componentes presentes nas fibras.

Tabela 3.2 – Porcentagem dos componentes (umidade, extrativos, celulose, lignina) presentes nas fibras de sisal com diferentes tratamentos.

Amostra	Umidade (%)	Extrativos (% em base seca)	Celulose (% em base seca)	Lignina (% em base seca)
FB_ST	9,28	15,89	58,14	12,85
FB_T1	7,70	1,55	59,28	7,01
FB_T2	7,30	3,28	88,73	12,43
FB_T3	7,17	2,16	79,30	9,99

De acordo com a Tabela 3.2 pode-se observar que o tratamento alcalino foi eficiente para remover alguns constituintes das fibras como a hemicelulose, lignina, pectina, cera e componentes solúveis em água, restando quase na totalidade uma matriz de celulose e lignina. Além

disso, com os tratamentos houve uma redução da umidade retida na fibra.

Espessuras e densidades dos filmes

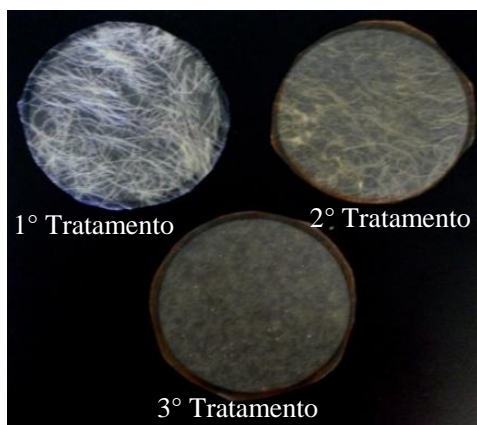
A Figura 3.6 mostra os filmes incorporados com as fibras de sisal que passaram pelos diferentes tratamentos descritos no item 3.3.2.

Figura 3.6 – Foto dos filmes incorporados com as fibras de sisal (a) sob corpo branco e (b) sob um corpo negro (diferentes tratamentos).

(a)



(b)



Pode-se notar na Figura 3.6 que as fibras utilizadas após o terceiro tratamento se dispersaram na matriz polimérica, formando um filme homogêneo. Nos outros dois filmes as fibras ficaram aglomeradas.

A Tabela 3.3 traz as espessuras e as densidades dos filmes elaborados com fibras de sisal que passaram por diferentes tratamentos.

Tabela 3.3 – Espessura dos filmes com fibras de sisal (fibras com diferentes tratamentos).

	SF_ST	FS_T1	FS_T2	FS_T3
Espessura (mm)	$0,13 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,04$	$0,16 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,03$
Densidade (g cm ⁻³)	$11,20^a \pm 0,90$	$9,00^a \pm 1,00$	$9,00^a \pm 1,00$	$11,00^a \pm 1,00$

SF = filme controle, FS = filme com fibra de sisal, ST = sem tratamento, T1 = primeiro tratamento, T2 = segundo tratamento e T3 = terceiro tratamento. Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5%

Os filmes incorporados com as fibras mostraram-se mais espessos, em relação ao filme controle. Isso pode ser explicado pelo tamanho das fibras, que formam relevos na superfície da matriz. A densidade dos filmes permaneceu igual ao do filme controle.

Ensaio de tração dos filmes

A Tabela 3.4 mostra a comparação entre os dados dos ensaios de tração dos filmes para os cortes na direção paralela ao espalhamento e na direção perpendicular ao espalhamento.

Tabela 3.4 – Tensão na ruptura (σ_{rup}), alongamento na ruptura (ε_{rup}) e módulo de elasticidade (E) para corpos-de-prova na direção paralela ao espalhamento e na direção perpendicular ao espalhamento. Filme com fibra de sisal (diferença entre os tratamentos dados às fibras).

	SF_ST	FS_T1	FS_T2	FS_T3
Direção paralela ao espalhamento				
σ_{rup} (MPa)	1,0 ^a ± 0,2	10,0 ^{ba} ± 1,0	28,0 ^{ca} ± 3,0	24,0 ^{ca} ± 1,0
E (MPa)	11,8 ^a ± 4,5	546,0 ^{bca} ± 97,0	620,0 ^{ba} ± 85,0	502,0 ^{ca} ± 72,0
ε_{rup} (%)	154,8 ^a ± 35,6	2,7 ^{ba} ± 0,5	7,4 ^{ba} ± 0,8	7,8 ^{ba} ± 0,9
Direção perpendicular ao espalhamento				
σ_{rup} (MPa)	1,1 ^a ± 0,2	9,0 ^{ba} ± 2,0	19,0 ^{cb} ± 3,0	22,0 ^{ca} ± 3,0
E (MPa)	9,9 ^a ± 3,8	439,0 ^{ba} ± 142,0	634,0 ^{ca} ± 152,0	555,0 ^{bca} ± 52,0
ε_{rup} (%)	175,7 ^a ± 13,7	2,8 ^{ba} ± 0,4	5,7 ^{ba} ± 0,8	8,0 ^{ba} ± 0,7

SF = filme controle, FS = filme com fibra de sisal, ST = sem tratamento, T1 = primeiro tratamento, T2 = segundo tratamento e T3 = terceiro tratamento. ^{a,b,c} = diferença entre os filmes para a mesma direção de espalhamento. ^{A,B} = diferença entre as duas direções de corte para o mesmo filme. Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5%

Os resultados da tensão de ruptura dos filmes foram influenciados principalmente pela adição de fibras, que proporcionaram reforço mecânico, corroborando os dados encontrados por Müller et al. (2008) e Moraes (2009). A incorporação das fibras ao filme foi capaz de aumentar a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade, quando comparados ao filme controle, gerando filmes mais rígidos. Porém, como era esperado, também diminuiu a capacidade de alongamento dos filmes.

De acordo com a Tabela 3.4, pode-se notar que os filmes FS_T2 e FS_T3 apresentaram resultados maiores para a tensão de ruptura e alongamento na ruptura quando comparados ao filme FS_T1. Isso pode ser explicado pelo tamanho das fibras, que acabam se entrelaçando, e pela maior dispersão das fibras nos filmes FS_T2 e FS_T3. Não houve diferença significativa entre as diferentes direções dos cortes dos filmes, exceto na tensão de ruptura do filme FS_T2, o que pode ser explicado pela orientação dessas fibras com o espalhamento da suspensão.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 3.7, 3.8 e 3.9 (a, b e c) apresentam as fotomicrografias do filme de amido, glicerol e fibras de sisal com diferentes tratamentos. De acordo com as figuras, é possível verificar que as superfícies não apresentaram rachaduras e nem bolhas.

Os pontos brancos encontrados nas fotomicrografias da superfície em contato com a placa de acrílico correspondem ao cálcio presente nas luvas com que foi manipulado o filme na hora de cortar as amostras para fazer a análise de MEV (identificado pela análise de EDX). Na superfície exposta ao ar (Figuras 3.7/3.8/3.9 a), observa-se um aspecto rugoso e é possível identificar as fibras. Ao contrário da superfície exposta ao ar, a superfície do filme que seca em contato com a placa toma a sua forma, ou seja, permanece lisa (Figuras 3.7/3.8/3.9 b). Com a análise das fraturas pode-se observar que as fibras estão bem distribuídas ao longo da espessura do filme, ou seja, não há migração das fibras para uma das superfícies.

As Figuras 3.7 e 3.8 mostram que, nos filmes formados com as fibras tratadas da primeira e da segunda maneira, não há uma distribuição homogênea das fibras e que estas se encontram aglomeradas em microregiões do filme. Por outro lado, o filme da Figura 3.9 apresenta as fibras bem distribuídas na matriz polimérica (correspondente ao terceiro tratamento da fibra). Nos filmes incorporados com as fibras que passaram pelo primeiro e pelo terceiro tratamentos foi possível ver que as fibras não se orientam com o espalhamento da suspensão sobre a superfície de acrílico. Já no filme incorporado com as fibras que passaram pelo segundo tratamento pode ser observado certa orientação dessas fibras nas fotomicrografias da fratura do filme (Figura 3.8 c).

Figura 3.7 – Fotomicrografias dos filmes amido-sisal, primeiro tratamento da fibra, das superfícies: (a) exposta ao ar (aumento de 30x), (b) em contato com a placa (aumento de 30x) e (c) fratura (aumento de 100x). As setas brancas indicam a direção do espalhamento da suspensão filmogênica.

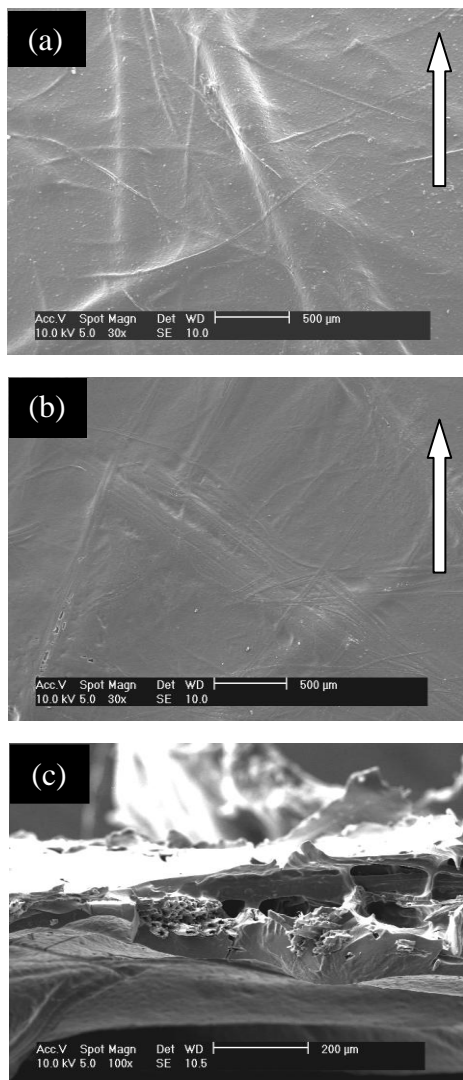


Figura 3.8 – Fotomicrografias dos filmes amido-sisal, segundo tratamento da fibra, das superfícies: (a) exposta ao ar (aumento de 30x), (b) em contato com a placa (aumento de 30x) e (c) fratura (aumento de 100x). As setas brancas indicam a direção do espalhamento da suspensão filmogênica.

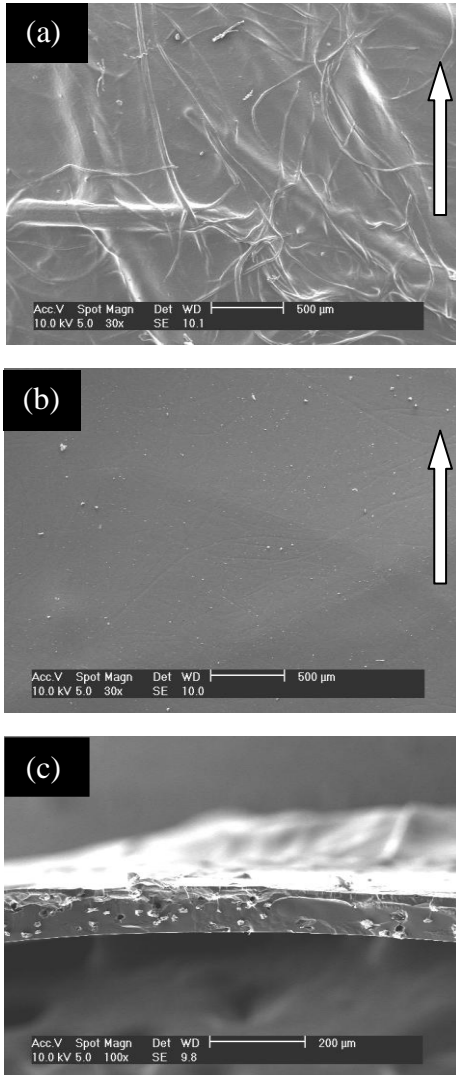
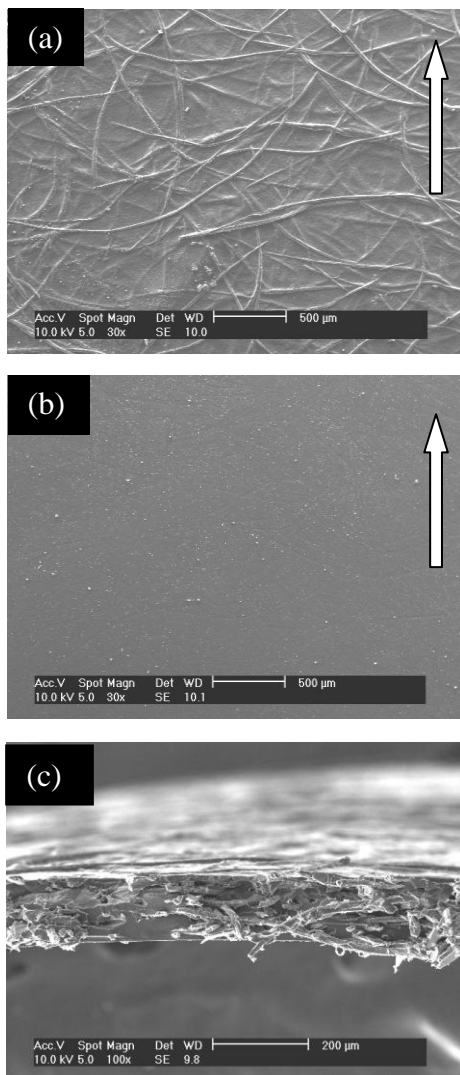


Figura 3.9 – Fotomicrografias dos filmes amido-sisal, terceiro tratamento da fibra, das superfícies: (a) exposta ao ar (aumento de 30x), (b) em contato com a placa (aumento de 30x) e (c) fratura (aumento de 100x). As setas brancas indicam a direção do espalhamento da suspensão filmogênica.



Para determinar o diâmetro das fibras foram feitas análises de microscopia somente das fibras, mostradas nas Figuras 3.10 a 3.13. O diâmetro das fibras variou de acordo com o tratamento dado a elas, ou seja, o tratamento foi capaz de desintegrar as fibras em porções menores. Porém, para o mesmo tratamento houve fibras de diferentes diâmetros, sem observação de um padrão. A fibra sem tratamento apresentou uma variação no seu diâmetro de 246 a 284 μm . Para o primeiro tratamento, as fibras variaram seu diâmetro entre 90 e 279 μm , no segundo tratamento variaram entre 12 e 40 μm e no terceiro tratamento variaram entre 8 e 29 μm . A diminuição do diâmetro da fibra promoveu sua melhor dispersão na matriz de amido, tornando o filme mais homogêneo.

Figura 3.10 – Fotomicrografia da fibra de sisal sem tratamento (aumento de 150x).

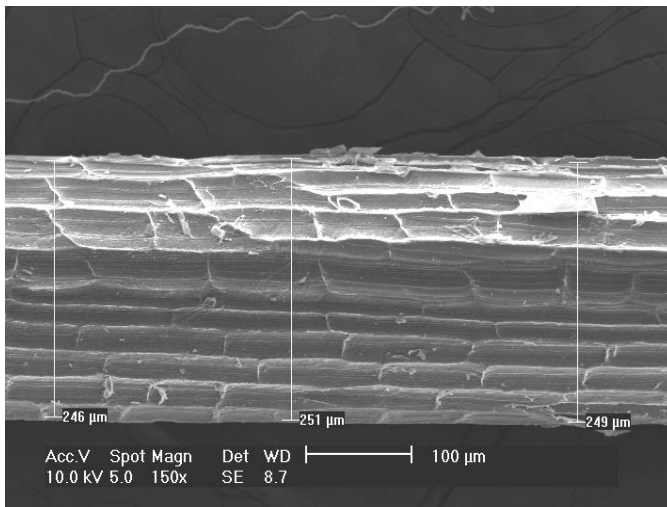


Figura 3.11 – Fotomicrografias das fibras de sisal: primeiro tratamento da fibra (a) aumento de 500x e (b) aumento de 150x.

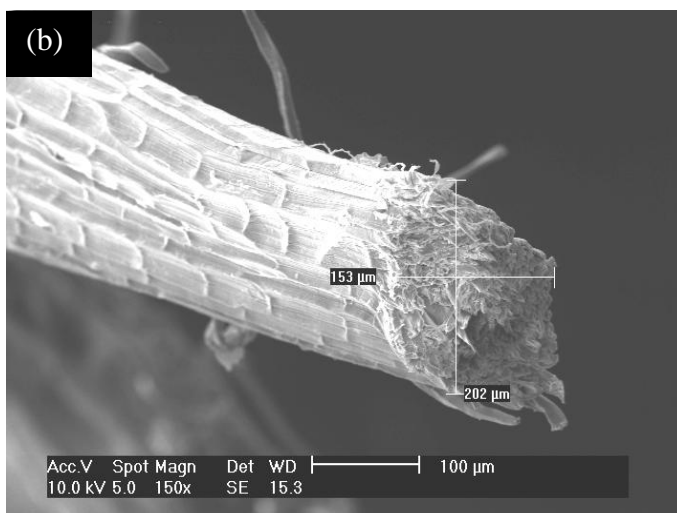
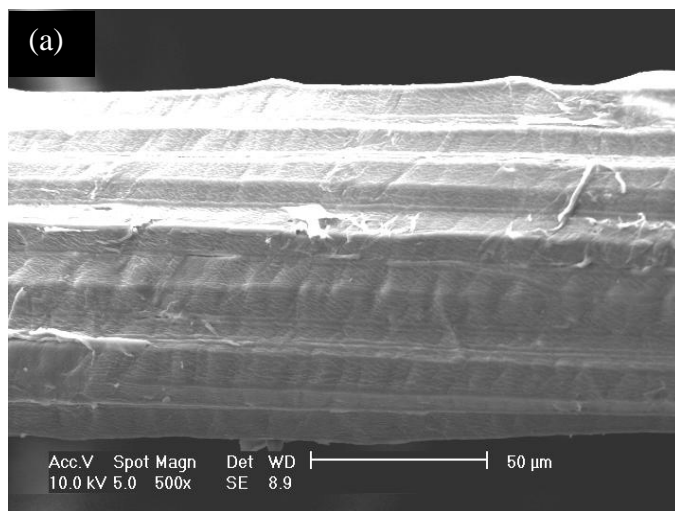


Figura 3.12 – Fotomicrografias das fibras de sisal: segundo tratamento da fibra (a) aumento de 500x e (b) aumento de 150x.

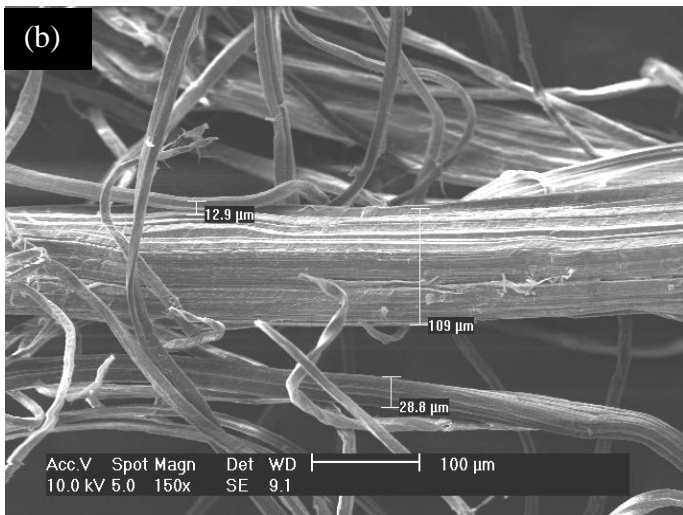
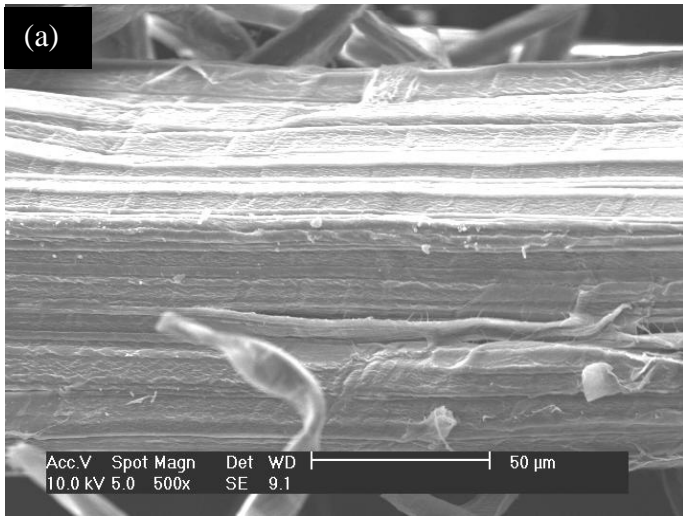
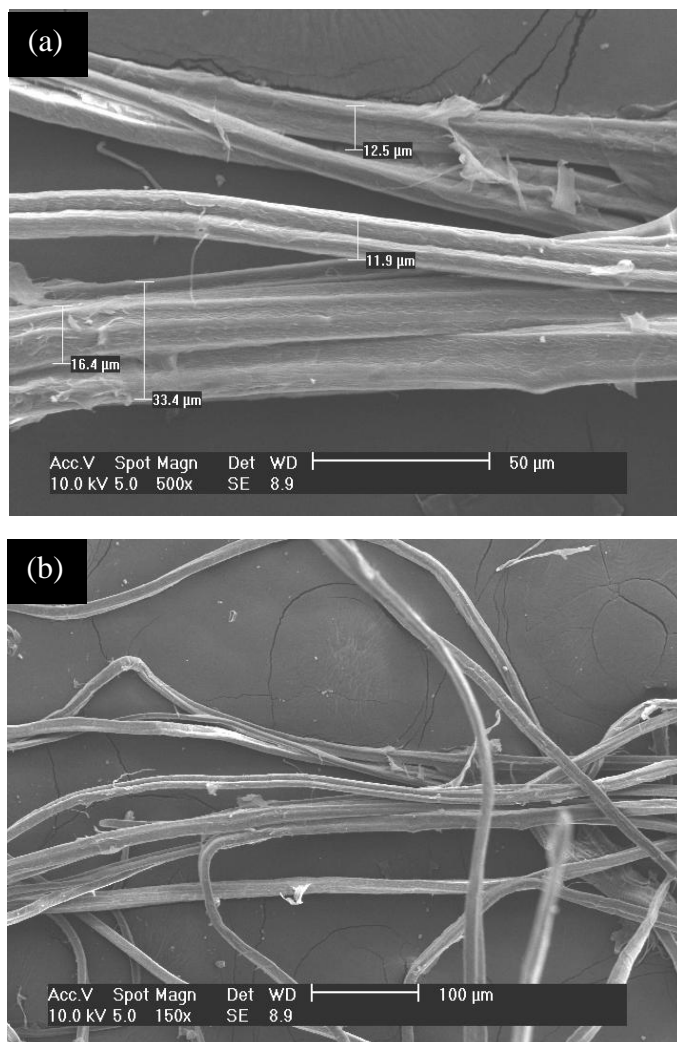


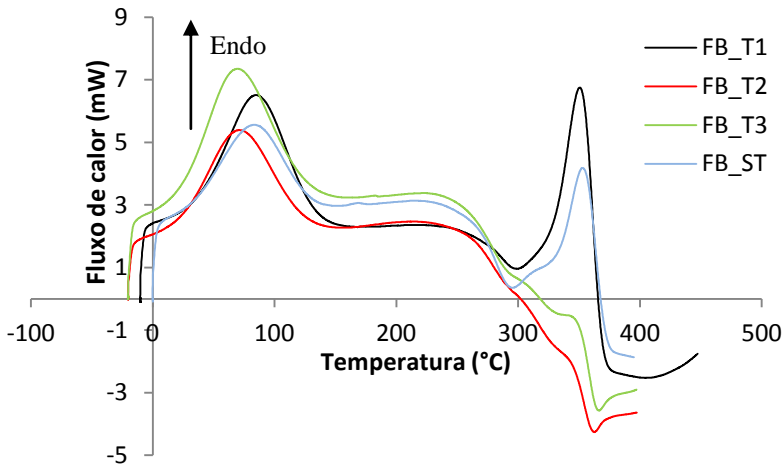
Figura 3.13 – Fotomicrografias das fibras de sisal: terceiro tratamento da fibra
(a) aumento de 500x e (b) aumento de 150x.



Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 3.14 mostra o ensaio de calorimetria exploratória diferencial das fibras com e sem tratamento. As curvas do DSC apresentaram picos endotérmicos e exotérmicos. O primeiro pico (endotérmico, ~ 70-85 °C) é observado em todas as amostras e é atribuído à desidratação da fibra (BARRETO et al., 2011). Observa-se que somente a curva referente ao segundo tratamento da fibra apresentou um pico equivalente ao apresentado pela fibra sem tratamento. As curvas relativas ao primeiro e ao terceiro tratamentos mostraram que houve um aumento da água retida na fibra.

Figura 3.14 – Curva de DSC para as fibras de sisal com e sem tratamento. FB = fibra de sisal, ST= sem tratamento, T1 = primeiro tratamento, T2 = segundo tratamento e T3 = terceiro tratamento.



O segundo pico (exotérmico) que inicia à temperatura de aproximadamente 265 a 286 °C e tem seu pico entre 287 °C e 299 °C é atribuído à degradação da hemicelulose (MARTIN et al., 2010). Esse pico é mais evidente na curva da fibra de sisal sem tratamento e na fibra que passou pelo primeiro tratamento. Nas fibras que receberam o segundo e terceiro tratamento esse pico quase não é notado, indicando que o tratamento químico removeu parcialmente a hemicelulose.

O terceiro pico (endotérmico) que aparece nas amostras e que inicia às temperaturas de 324 a 332 °C e tem seu pico entre 343 °C e 353 °C é atribuído à degradação da celulose. Esse pico ocorre devido à

desidratação e despolimerização da celulose, levando à formação de produtos inflamáveis e voláteis (MARTIN et al., 2010).

Duas reações de primeira ordem estão envolvidas na degradação da celulose. Uma das reações gera uma fração condensada, chamada de voláteis, e a outra produz cinzas e substâncias gasosas, como a água, gás carbônico e monóxido de carbono (MARTIN et al., 2010).

Nas fibras que passaram pelos tratamentos, ocorreu uma diminuição na temperatura do pico endotérmico da celulose, em relação à fibra de sisal sem tratamento. A presença desse pico endotérmico à temperatura mais baixa é devido à remoção de parte da lignina (componente de ligação da fibra), o que produz uma maior acessibilidade para a degradação térmica da celulose (MARTIN et al., 2010). Nas fibras que passaram pelo segundo e terceiro tratamento praticamente não se nota a formação do pico de degradação da celulose, demonstrando que ocorre uma retirada de componentes como a lignina (ligada à celulose) e a holocelulose com o tratamento alcalino. Porém, esses resultados conflitam com os encontrados pela análise quantitativa do teor de celulose, no qual se pôde observar que após o tratamento alcalino restou na fibra uma grande porcentagem de celulose.

A degradação da lignina, apesar de começar ao redor dos 320 °C, é mais facilmente visualizada nas temperaturas entre 387 a 415 °C, apresentando picos pequenos e exotérmicos. Nessa temperatura também ocorre a degradação de uma parte da hemicelulose, que está associada a pequenas quantidades de lignina residual da fibra de sisal (MARTIN et al., 2010).

Entre 320 e 370 °C houve pequenos picos exotérmicos, relacionados à transição térmica envolvendo a decomposição e a degradação dos componentes estruturais da fibra. As reações de pirólise da lignina são exotérmicas e elas aparecem a essa temperatura. O tratamento alcalino também causou modificações neste pico devido à remoção da lignina e ao aumento da fração cristalina (BARRETO et al., 2011). Para as fibras sem tratamento e com o primeiro tratamento não se nota a formação desses picos, pois a lignina presente está ligada com outros componentes da fibra, como a celulose.

A Tabela 3.5 traz a temperatura de início do pico, a temperatura do pico e o componente que degrada a cada temperatura nas fibras de sisal antes e depois dos diferentes tratamentos.

Tabela 3.5 – Dados das curvas de DSC para as fibras de sisal sem e com diferentes tratamentos.

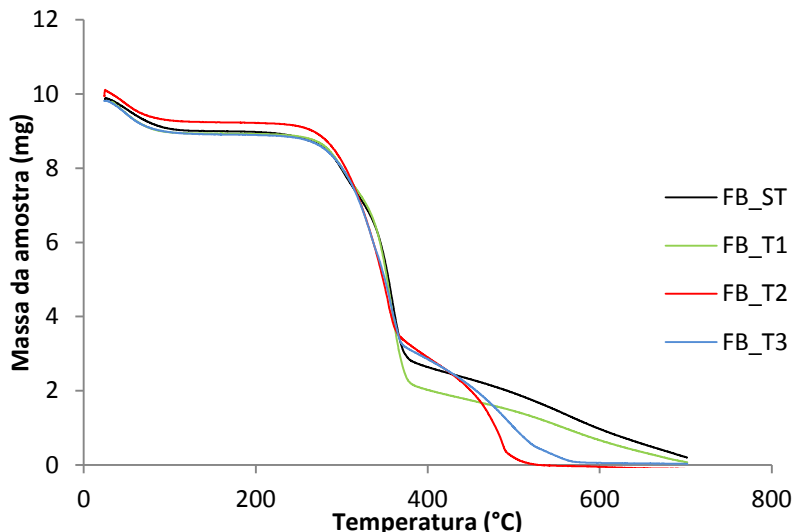
Amostra	Temperatura ao iniciar o pico (°C)	Temperatura do pico (°C)	Componente que degrada
FB_ST	31,11	83,44	Umidade
	283,18	295,21	Hemicelulose
	332,48	353,13	Celulose
FB_T1	30,17	84,92	Umidade
	264,46	299,86	Hemicelulose
	324,51	350,92	Celulose
	375,44	406,60	Lignina
FB_T2	30,76	71,10	Umidade
	277,66	287,01	Hemicelulose
	332,19	343,57	Celulose
	353,15	361,12	Componentes estruturais
FB_T3	28,56	70,22	Umidade
	274,82	289,18	Hemicelulose
	316,45	326,54	Componentes estruturais
	335,00	347,22	Celulose
	359,08	365,61	Componentes estruturais

FB = fibra de sisal, ST = sem tratamento, T1 = primeiro tratamento, T2 = segundo tratamento e T3= terceiro tratamento

Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas das fibras de sisal estão ilustradas na Figura 3.15.

Figura 3.15 – Curva de TGA para as fibras de sisal com e sem tratamento. FB = fibra de sisal, ST= sem tratamento, T1 = primeiro tratamento, T2 = segundo tratamento e T3= terceiro tratamento.



A análise térmica fornece informações a respeito da composição e estabilidade térmica. A degradação inicial das fibras ocorreu entre 265 a 300 °C (onde a curva apresenta um ombro).

A perda de massa inicial, atribuída à umidade da fibra, foi próxima para as fibras sem tratamento e para as fibras que passaram pelo primeiro e terceiro tratamento (~ 9%). O segundo tratamento mostrou que a fibra apresentava pouca umidade retida (1,68%).

Outras perdas de massa foram observadas nas temperaturas de: 294 a 330 °C, atribuído à degradação da hemicelulose; 330 a 416 °C, atribuído à degradação da celulose e da holocelulose; e 416 a 528 °C, que podem ser atribuídas à degradação da lignina (composto de difícil degradação devido à sua estrutura), à uma parte da hemicelulose e também à degradação de outros componentes estruturais das fibras (SHAFIZADEH; BRADBURY, 1979; ALBANO et al., 1999; MARTIN et al., 2010).

Segundo Albano et al. (1999), acima de 416 °C a taxa de carbonização ocorre devido à condensação dos componentes da lignina e à formação de compostos aromáticos em atmosfera de nitrogênio. A degradação da lignina começa ao redor de 174 °C e continua até 600 °C,

ocorrendo lentamente devido à estabilidade desse composto, que é altamente condensado. No composto isolado, a degradação acontece em diversas etapas, porém a maior taxa de degradação ocorre a 367 °C (MARTIN et al., 2010).

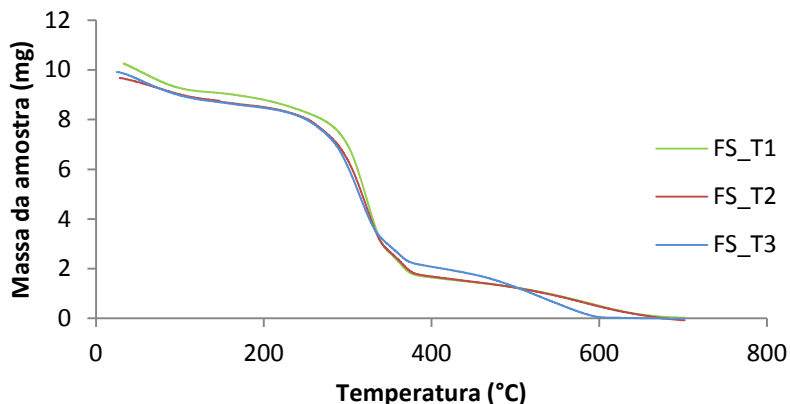
O segundo e o terceiro tratamentos dados à fibra foram capazes de remover parcialmente alguns compostos das fibras como a hemicelulose e a lignina. A Tabela 3.6 traz o resumo das análises de TGA, mostrando a perda de massa a cada faixa de temperatura, calculada a partir dos dados obtidos com a DTG.

Tabela 3.6 – Dados da análise de TGA e DTG das fibras sem e com diferentes tratamentos.

Componente que degrada	Perda de massa (%)	Temperatura do pico (°C)
Umidade	1,68 a 8,75	53 a 55
Hemicelulose	11,95 a 18,63	294 a 330
Celulose	55,22 a 63,89	330 a 416
Lignina	16,16 a 31,1	416 a 528
Componentes estruturais	16,16 a 31,1	416 a 528

A Figura 3.16 mostra as curvas de TGA para os filmes incorporados com as fibras modificadas.

Figura 3.16 – Curva de TGA para os filmes de amido incorporados com as fibras de sisal modificadas. FS = filme com fibra de sisal, ST = sem tratamento, T1 = primeiro tratamento, T2 = segundo tratamento e T3 = terceiro tratamento.



A degradação inicial dos filmes ocorreu ao redor dos 180 °C. De acordo com García et al. (2009), a adição de glicerol aos filmes de amido faz com que a estabilidade térmica dos filmes diminua, modificando a degradação entre as temperaturas de 120 a 300 °C, que é a temperatura de degradação do glicerol. Os resultados encontrados, mesmo com a adição de fibras aos filmes, corroboram aos encontrados por García et al. (2009).

A perda de massa inicial, atribuída à umidade do filme, foi próxima para os filmes FS_T1 e FS_T3 (~ 12%). O segundo tratamento mostrou que o filme apresentava pouca umidade retida (9,18%).

A degradação do amido de mandioca puro ocorre entre as temperaturas de 270 e 360 °C, tendo o pico entre 308 e 322 °C (SCHLEMMER, 2007; FEIRA, 2010; ZHANG et al., 2011). Para o glicerol puro a degradação ocorre entre 100 e 255 °C, tendo o seu pico máximo perto de 213 °C (SCHLEMMER, 2007; CASTELLÓ, 2009; CORDOBA, 2011). A amostra de glicerol exaure-se antes mesmo da sua temperatura de ebulição (290 °C, a 1 atm). A vaporização em temperaturas mais baixas deve-se ao fluxo de gás de purga (nitrogênio), que faz com que a pressão dos vapores sobre a amostra seja menor do que a pressão atmosférica. Além disso, há o efeito adicional da pressão

parcial do vapor que é, a cada instante, levada a zero, já que o gás de purga arrasta os vapores que se formam (CASTELLÓ, 2009).

Os picos entre as temperaturas de 250 e 370 °C podem ser atribuídos à decomposição do glicerol, do amido e, também, da hemicelulose e celulose presentes na fibra de sisal. Acima dessas temperaturas ocorre a degradação da lignina, como já explicado anteriormente.

A Tabela 3.7 traz o resumo das análises de TGA, mostrando a perda de massa a cada faixa de temperatura, calculada a partir dos dados obtidos com a DTG.

Tabela 3.7 – Dados da análise de TGA e DTG dos filmes adicionados de fibras de sisal com diferentes tratamentos.

Componente que degrada	Perda de massa (%)	Temperatura do pico (°C)
Umidade	9,18 a 11,91	53 a 55
Celulose	12,13 a 12,18	330 a 416
Lignina	7,01 a 8,4	416 a 528
Componentes estruturais	7,01 a 8,4	416 a 528
Hemicelulose /Amido	32,48 a 46,55	270 a 360
Glicerol	16,54 a 17	100 a 255

Isotermas de sorção de umidade

Um meio de determinar as características higroscópicas dos filmes é através das isotermas de sorção de umidade. As isotermas representam a relação entre a água absorvida e dessorvida no filme e a sua atividade de água, à temperatura constante e sob condição de equilíbrio. A predição da umidade de equilíbrio dos filmes é importante para determinar a estabilidade desses durante o armazenamento, pois a vida de prateleira dos filmes em diferentes condições de estocagem é relacionada à sua absorção de umidade (JAGADISH; RAJ, 2011).

O modelo de Guggenheim, Anderson e de Boer – GAB, descrito na Equação 2.1, foi ajustado às isotermas de sorção das fibras e dos filmes. Nas Tabelas 3.8 (fibras de sisal sem e com diferentes tratamentos) e 3.9 (filme controle e filmes incorporados com fibras de sisal modificadas) são mostrados os valores dos parâmetros calculados, além do coeficiente de determinação (R^2) e do erro médio quadrático (RMSE).

Tabela 3.8 – Modelo de GAB ajustado aos pontos experimentais: Isoterma de Sorção das fibras de sisal sem e com diferentes tratamentos.

Constantes	FB_ST	FB_T1	FB_T2	FB_T3
X_m	11,160	0,248	1,112	0,693
C	0,012	0,389	0,084	0,125
k	1,085	0,875	1,011	1,011
R ²	0,988	0,995	0,990	0,990
RMSE	0,006	0,004	0,005	0,006

FB = fibra de sisal, ST = sem tratamento, T1 = primeiro tratamento, T2 = segundo tratamento e T3= terceiro tratamento.

Tabela 3.9 – Modelo de GAB ajustado aos pontos experimentais: Isoterma de Sorção dos filmes de amido incorporados com fibras de sisal modificadas e filme controle.

Constantes	SF_ST	FS_T1	FS_T2	FS_T3
X_m	10,690	0,668	0,695	0,917
C	0,031	0,280	0,266	0,240
K	1,073	0,974	0,999	0,969
R ²	0,961	0,991	0,988	0,986
RMSE	0,033	0,015	0,019	0,019

SF = filme controle, FS = filme com fibra de sisal, ST = sem tratamento, T1 = primeiro tratamento, T2 = segundo tratamento e T3 = terceiro tratamento.

Todas as curvas das Figuras 3.17 e 3.18 mostram que a umidade de equilíbrio das amostras aumenta com a atividade de água seguindo comportamento sigmoideal (isoterma do Tipo II, de acordo com a classificação de Brunauer – BRUNAUER, 1945). As isotermas do tipo II são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes (TEIXEIRA et al., 2001).

Figura 3.17 – Isoterma de sorção das fibras de sisal sem e com diferentes tratamentos: Modelo de GAB. FB = fibra de sisal, ST = sem tratamento, T1 = primeiro tratamento, T2 = segundo tratamento e T3= terceiro tratamento.

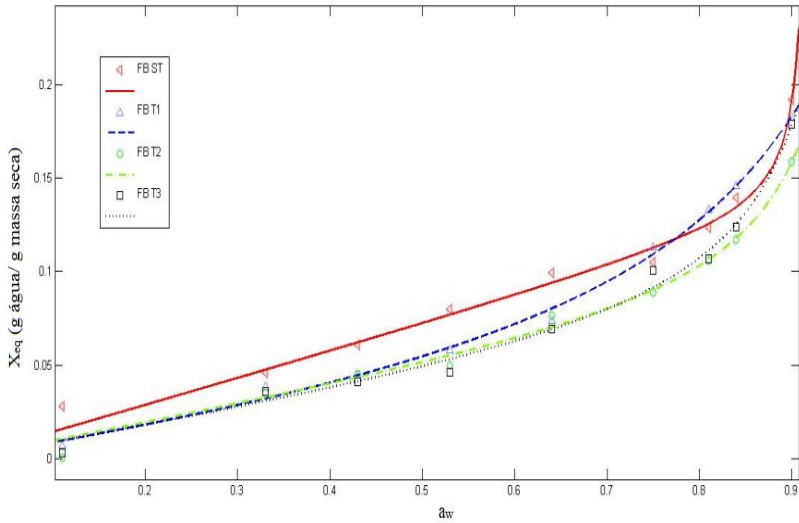
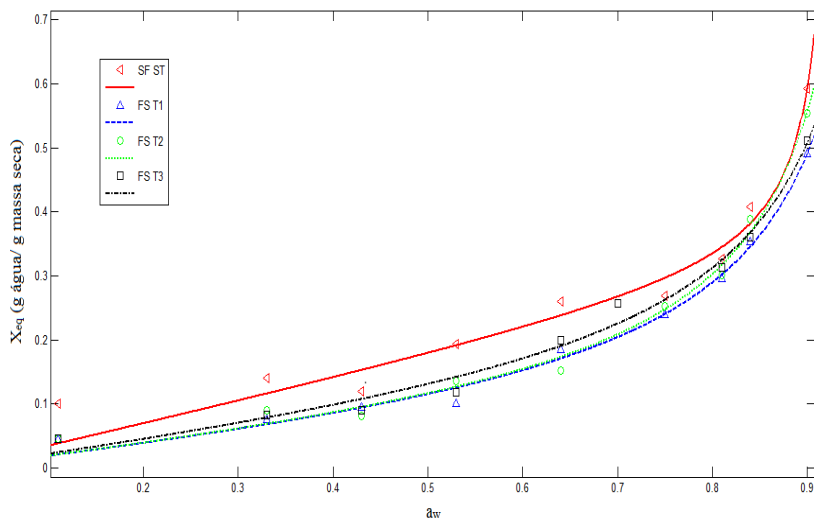


Figura 3.18 – Isoterma de sorção dos filmes de amido incorporados com fibras de sisal modificadas e filme controle: Modelo de GAB. SF = filme controle, FS = filme com fibra de sisal, ST = sem tratamento, T1 = primeiro tratamento, T2 = segundo tratamento e T3 = terceiro tratamento.



Para valores de a_w inferiores a 0,3, o modelo apresentou os maiores desvios. Isso se deve à escassez de dados experimentais nessa zona (apenas um ponto em $a_w=0,11$).

A equação de GAB possibilitou o cálculo da umidade na monocamada molecular (X_m), que está relacionada à estabilidade dos filmes. No nível da monocamada molecular, as taxas de perda da qualidade do filme devido às reações químicas e crescimento microbiano são negligenciáveis (ZHANG et al., 2011).

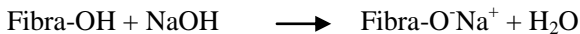
Os compósitos amido-sisal (FS_T1, FS_T2 e FS_T3) apresentaram menores umidades de equilíbrio que o filme controle (SF_ST). A redução da umidade de equilíbrio de filmes de amido adicionados de fibras foi relatada por alguns pesquisadores, que atribuíram esse comportamento às interações entre as fibras e os sítios hidrofílicos do amido, substituindo as ligações amido-água (AVÉROUS et al., 2001; MÜLLER et al., 2009). Esta redução da umidade de

equilíbrio também pode ser verificada pelos menores valores de X_m nas amostras FS_T1, FS_T2 e FS_T3 (Tabela 3.9).

Cova et al. (2010), trabalhando com amido de mandioca não modificado e modificado com anidrido succínico (OSA), observou que com o aumento da hidrofobicidade do material há um aumento na constante C da equação de GAB. Isso também foi observado por Chen et al. (2009), trabalhando com filme de amido de tapioca e goma (à base da folha de hsian-tsoa). De acordo com esses autores, requer-se maior energia para a adsorção molecular nos sítios ativos, o que está de acordo com o aumento do grau de hidrofobicidade da amostra. Esses dados corroboram os encontrados para os filmes de amido sem e com fibras de sisal investigados no presente trabalho. Os diferentes tratamentos dados às fibras foram capazes de conferir um grau de hidrofobicidade ao filme-compósito de amido-fibras.

Outro aspecto que pode ser observado por inspeção visual foi o crescimento microbiano em todos os filmes em umidades relativas superiores a 81%. Isso é um problema para o uso dos filmes para a fabricação de embalagens. Uma solução que pode contornar o problema é a adição de um fungicida na suspensão filmogênica.

Em relação às fibras de sisal e os diferentes tratamentos dados a elas, pode ser observado que quando as fibras passaram por tratamentos houve uma diminuição na absorção de água. Esse comportamento foi mais notório para as fibras que passaram pelo segundo e pelo terceiro tratamentos. Considerando que os grupos OH presentes nas fibras correspondem na maioria de hidroxilas alcoólicas (ácidos fracos), pode-se propor que a reação da fibra com a solução alcalina é similar a (BARRETO et al., 2011):



Com o tratamento alcalino há uma redução parcial dos grupos hidrofílicos das fibras (ligações - OH) e um aumento na área superficial, pois separa a fibra em fibrilas e induz a uma superfície mais rugosa (BARRETO et al., 2011). Entretanto, com a hidrólise da lignina também podem ser formados compostos fenólicos que permanecem no esqueleto lignínico e têm caráter hidrofílico (SALIBA et al., 2001). Com a remoção de parte da lignina e da hemicelulose, a alfa-celulose fica mais exposta e podem ocorrer ligações tanto com o sódio como com outras moléculas. Isso poderia explicar o porquê, mesmo a fibra se tornando

mais hidrofóbica, ainda é capaz de formar ligações fortes com a matriz hidrofílica. Seria necessário fazer outras análises para verificar a presença dos grupos nas fibras, como a espectroscopia de infravermelho.

Assim como nos filmes, as fibras apresentaram uma redução da umidade de equilíbrio (X_m) com os diferentes tratamentos dados a elas. Essa redução foi maior para a fibra com o primeiro tratamento. Houve também um aumento da constante C, indicando que os tratamentos dados às fibras aumentaram a sua hidrofobicidade.

O modelo de GAB se adequou bem às curvas, apresentando valores baixos para o erro médio quadrático (abaixo de 0,05) e coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,9.

Permeabilidade ao vapor da água (PVA)

A Tabela 3.10 mostra os resultados da permeabilidade ao vapor da água para os filmes com diferentes tratamentos da fibra.

Tabela 3.10 – Comparação entre as permeabilidades ao vapor da água (K) para o filme incorporado com fibras de sisal modificadas e filme controle.

	SF_ST	FS_T1	FS_T2	FS_T3
K ($\text{g m}^{-1} \text{Pa}^{-1} \text{h}^{-1}$). 10^8	$6,9^a \pm 0,4$	$7,7^a \pm 0,4$	$6,8^a \pm 0,7$	$5,2^b \pm 0,5$

SF = filme controle, FS = filme com fibra de sisal, ST = sem tratamento, T1 = primeiro tratamento, T2 = segundo tratamento e T3 = terceiro tratamento.

O filme incorporado com as fibras que passaram pelo terceiro tratamento foi o único que apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) em relação aos filmes incorporados com as fibras que passaram pelos demais tratamentos e ao ensaio controle. Essa diferença pode ser explicada pelo fato de as fibras terem diminuído de tamanho com o tratamento alcalino e interagido com o amido, dispersando-se na matriz polimérica de uma forma homogênea.

De acordo com as isotermas, os filmes incorporados com fibras absorveram uma menor quantidade de água (na UR de 75%), quando comparados ao filme controle. Essas diferenças entre os testes podem ser explicadas pelo fato de as fibras ficarem aglomeradas formando regiões com fibras e regiões sem fibras nos filmes FS_T1 e FS_T2, o que facilita a permeabilidade de água.

Outro fator que pode ter influenciado foi o tratamento alcalino dado às fibras de sisal, pois esse tratamento reduz em parte os grupos hidrofílicos das fibras. Os outros tratamentos mostraram que a PVA foi

igual ao do filme controle, ou seja, o filme apresentou alta permeabilidade.

Molhabilidade e ângulo de contato

O filme formado pela técnica de *tape-casting* apresenta duas superfícies diferentes em cada uma das suas faces. A superfície que fica em contato com a placa de acrílico, que apresenta um aspecto brilhoso e liso, e a superfície que fica em contato com ar, que apresenta um aspecto fosco e rugoso. O acompanhamento da cinética de molhamento, tanto com água (Figura 3.19), como com tinta de impressora (Figura 3.20), foi feito para ambas as superfícies do filme.

De acordo com a Figura 3.19 pode-se notar que para a superfície lisa os valores de ângulo de contato foram maiores do que 90° , o que indica que essa superfície não é muito hidrofílica. Já para a superfície rugosa, os ângulos foram menores do que 90° . As cavidades formadas pelas fibras influem na medição desse ângulo, tornando-o menor. Também, como explicado no item 2.11, quando a superfície apresenta rugosidades é necessário que se calcule um fator de rugosidade para que se conheça o verdadeiro ângulo de contato entre o líquido e a superfície. Com o auxílio de um recurso eletrônico (programa Size Meter desenvolvido no laboratório LCP, UFSC) e tendo a imagem da área rugosa, o fator pode ser calculado por meio de integrações. A imagem da área a ser calculada pode ser obtida pelas micrografias das fraturas, quando bem focalizadas. Nesse caso, esse fator não pode ser calculado, pois as micrografias das fraturas não focaram a área necessária.

O acompanhamento da cinética mostrou que, com o passar do tempo, ambas as superfícies foram absorvendo a água. O segundo e o terceiro tratamento dado às fibras aumentaram a hidrofobicidade do filme, o que está de acordo com os dados de sorção dos filmes.

Figura 3.19 – Curvas da cinética de molhabilidade com água destilada para os filmes incorporados com fibras de sisal modificadas: (a) lado liso (superfície seca em contato com a placa) e (b) lado rugoso (superfície seca em contato com o ar).

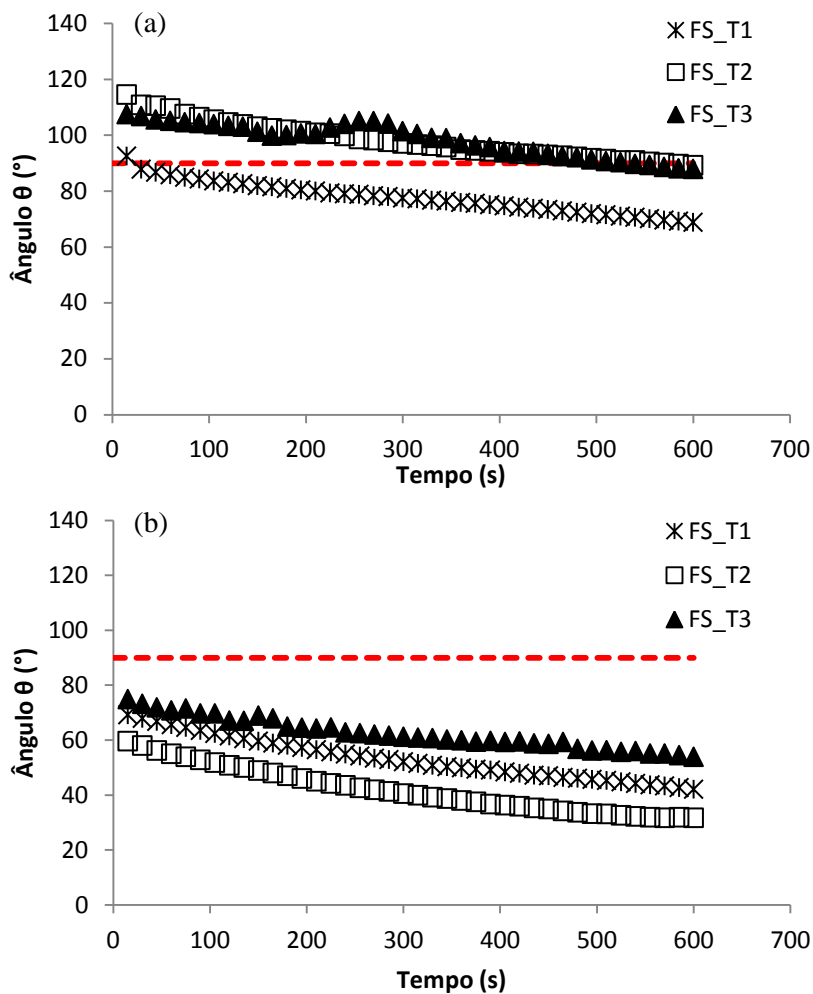
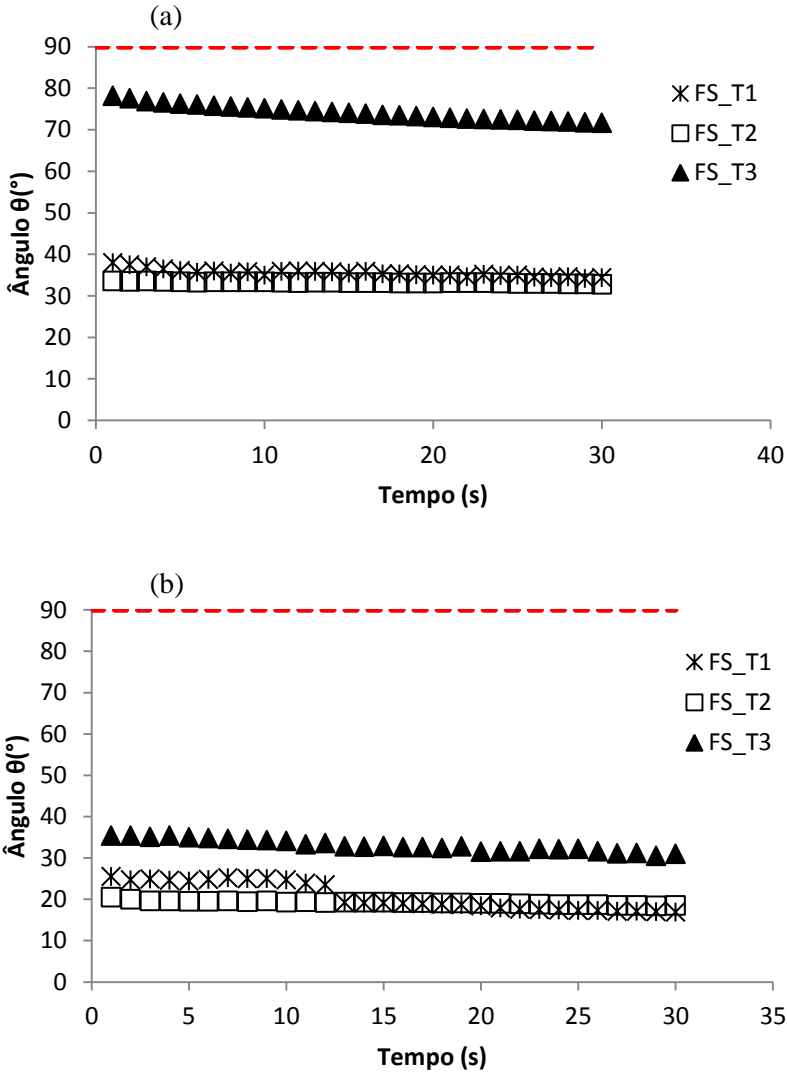


Figura 3.20 – Curvas da cinética de molhabilidade com tinta de impressora para os filmes incorporados com fibras de sisal modificadas: (a) lado liso (superfície seca em contato com a placa) e (b) lado rugoso (superfície seca em contato com o ar).



A Figura 3.20 mostra que a tinta aderiu bem aos filmes. O terceiro tratamento diminuiu essa capacidade para ambas as superfícies, todavia ainda demonstrou que a superfície pode ser impressa.

Para estes ensaios não foi possível avaliar o filme feito somente de amido, pois ao pingar a gota, o filme imediatamente deformava-se, não permitindo a medição do ângulo de contato formado.

3.5 CONCLUSÕES

Os tratamentos dados às fibras tornaram os filmes com características mais hidrofóbicas, quando comparados ao filme controle. O tratamento químico dado à fibra foi capaz de remover parcialmente alguns compostos, como a hemicelulose e a lignina. Como resultado, a fibra se dispersou melhor na matriz polimérica. Com o tratamento alcalino houve um aumento da área superficial e uma redução parcial dos grupos hidrofílicos das fibras (ligações - OH). Entretanto, com a hidrólise da lignina também podem ser formados compostos fenólicos que permanecem no esqueleto lignínico e tem caráter hidrofílico. Isso poderia explicar o porquê, mesmo a fibra se tornando mais hidrofóbica, ainda é capaz de formar ligações fortes com a matriz hidrofílica.

O filme que apresentou melhores resultados foi o incorporado com a fibra que passou pelo terceiro tratamento. Nesse filme, as fibras se apresentaram homogeneamente distribuídas e incorporadas na matriz polimérica. Como resultado, houve melhora nas suas propriedades de tração (aumento da força necessária para romper o filme e maior rigidez) e diminuição da permeabilidade ao vapor d'água em relação aos demais filmes.

O primeiro tratamento dado à fibra foi o que apresentou as piores características, pois a fibra não se incorporou bem na matriz, ficando os pedaços da fibra visíveis no filme. Esse filme apresentou-se bastante quebradiço.

O segundo tratamento dado à fibra também conferiu boas propriedades ao filme, porém as fibras ficaram mais longas e aglomeradas em alguns pontos.

CAPÍTULO 4

CAPÍTULO 4 – COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES ELABORADOS POR *TAPE-CASTING* UTILIZANDO FIBRAS DE CELULOSE OU FIBRAS DE SISAL COMO REFORÇO NA FORMAÇÃO DE UMA EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL

4.1 INTRODUÇÃO

Os filmes biodegradáveis elaborados a partir do amido e plastificados com glicerol, quando adicionados de fibras, apresentam boa resistência mecânica e maior estabilidade em relação à umidade relativa. Esses filmes podem ser usados para embalar produtos de superfície seca e sofrem poucas modificações globais quando submetidos a maiores umidades relativas (MÜLLER et al., 2009).

As características de filmes à base de biopolímeros dependem fortemente da composição e também do processo de formação do filme (LAFARGUE; LOURDIN; DOUBLIER, 2007). Normalmente os filmes de amido são preparados pela técnica de *casting*, que consiste em espalhar uma suspensão filmogênica em pequenas placas de acrílico ou placas de Teflon[®], nos quais a espessura é controlada pela massa de suspensão colocada na placa. O processo de secagem é realizado à temperatura ambiente ou em estufa com circulação de ar a 30-40 °C (GODBILLOT et al., 2006; MÜLLER et al., 2009). Outra técnica que pode ser aplicada para formar o filme é a extrusão, entretanto a qualidade dos filmes de amido formados é quase sempre afetada pelas altas taxas de cisalhamento e altas temperaturas de processo (MALI et al., 2010).

Nesse trabalho propõe-se a utilização do *tape-casting* para o aumento da escala de fabricação de biofilmes. A técnica do *tape-casting* consiste em alimentar a suspensão filmogênica em um reservatório atrás de uma lâmina niveladora (*doctor blade*), sendo que a superfície coletora se move sob a mesma. O volume de suspensão depositado, a velocidade de espalhamento e o espaçamento entre a lâmina niveladora e a superfície coletora definem a espessura inicial da fita (nesse caso filme) que está sendo colada. O material pode ser seco por diferentes métodos na própria superfície em que foi espalhado e, dependendo das suas características, pode ser enrolado, cortado, perfurado, estampado ou laminado (HOTZA, 1997).

As propriedades mecânicas desejadas nos filmes à base de biopolímeros dependem das aplicações específicas e da manipulação da embalagem (LÓPEZ et al., 2011). A resistência à tração, ao rasgo e à deformação são muito influenciados por fatores que podem ser determinados no processo de obtenção do filme, como a orientação das moléculas, o grau de cristalinidade, a espessura do filme e a ocorrência de defeitos superficiais (SARANTÓPOULOS et al., 2002). A espessura dos filmes formados, por ser um parâmetro que influencia suas propriedades, deve ser controlada para que se possa avaliar a uniformidade dos materiais, a repetibilidade da medida de suas propriedades e a validade das comparações entre filmes (CUQ et al., 1997; SOBRAL, 2000).

4.2 OBJETIVOS

Pretende-se, neste capítulo, desenvolver filmes estáveis ao processo de *tape-casting* e, para isso, foram testadas diferentes aberturas do espalhador. A influência de adição de diferentes fibras (celulose e sisal) e a presença de corante foram avaliadas nas propriedades mecânicas dos filmes. Além disso, foram testados cortes dos filmes em diferentes direções para testar se há diferença com o espalhamento. O estudo das propriedades mecânicas dos filmes é importante para simular o manuseamento e o uso das sacolas.

4.3 MATERIAL E MÉTODOS

4.3.1 Matérias-Primas

A fécula de mandioca (marca Yoki Alimentos S.A., Pouso Alegre, Brasil), utilizada para os experimentos, foi adquirida na rede local de supermercados (Florianópolis, Brasil). O corante em pasta gel, na cor verde-limão (marca Mago I.A.C.P. LTDA, São Paulo, Brasil) para fins alimentícios, foi adquirido em loja de varejo local (Florianópolis, Brasil). O plastificante utilizado foi o glicerol (PA) da marca Nuclear (Diadema, Brasil). As fibras utilizadas foram fibras branqueadas de celulose (curtas), cedidas pela empresa Klabin S.A. (Correia Pinto, Brasil) e fibras de sisal adquiridas da empresa Sisalândia Fios Naturais LTDA (Retirolândia, Brasil).

4.3.2 Preparo dos Filmes

Os filmes foram elaborados pela técnica de *tape-casting* e formados a partir de uma suspensão filmogênica com 3 g de fécula de mandioca/100 g de suspensão, 30 g de fibras/100 g de amido seco e 30 g de glicerol/100 g de amido seco, usado como plastificante. O item 3.3.3 (Capítulo 3) descreve como os filmes foram preparados.

Cada formulação foi identificada por três dígitos separados por *underline* (), na forma FC/FS/SF_SC/CG_Ab, em que o primeiro dígito significa o tipo de fibra utilizada – FC = fibra branqueada de celulose, FS = fibra de sisal e SF = filme controle (sem adição de fibras), o segundo dígito refere-se à presença ou não de corantes – SC = não foi utilizado corantes e CG = foi utilizado corante em pasta gel no filme, e Ab significa a abertura do espalhador medida em mm. Exemplo: FC_CG_4 – filme incorporado com fibra de celulose branqueada, adicionado de corante, na abertura do espalhador de 4 mm.

Filme com fibra de celulose branqueada

As fibras de celulose foram cortadas e moídas com o auxílio de um moinho (TE-631/2, Tecnal, Piracicaba, Brasil) durante 50 segundos. Após esse processo, as fibras foram pesadas e colocadas em água. Essa suspensão permaneceu em repouso, durante 24 horas, para hidratação das fibras.

Para os ensaios com a fibra branqueada de celulose foram elaborados filmes que diferiram quanto à abertura do espalhador (2, 3 e 4 mm). Além disso, foi testado o uso de corante (1,6 g corante/100 g amido em base seca) utilizado na formulação do filme, com o objetivo de avaliar se a sua presença modificaria as propriedades do filme (Figura 4.1). Os filmes preparados com esse tipo de fibra já foram caracterizados em trabalhos anteriores desenvolvidos no Laboratório de Propriedades Física de Alimentos, PROFI, UFSC (MÜLLER, 2007; MORAES, 2009).

Filme com fibra de sisal

Para a formação dos filmes foi escolhido o terceiro tratamento dado às fibras de sisal descritas no Capítulo 3. As fibras de sisal foram tratadas com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 6%, em um banho a 70 °C durante 6 horas. Após o tratamento, as fibras foram lavadas sucessivamente com água destilada até atingir o pH neutro (7,0)

e, então, foram moídas em um liquidificador por 50 segundos. A secagem dessas fibras foi realizada em estufa a 40 °C durante 4 horas.

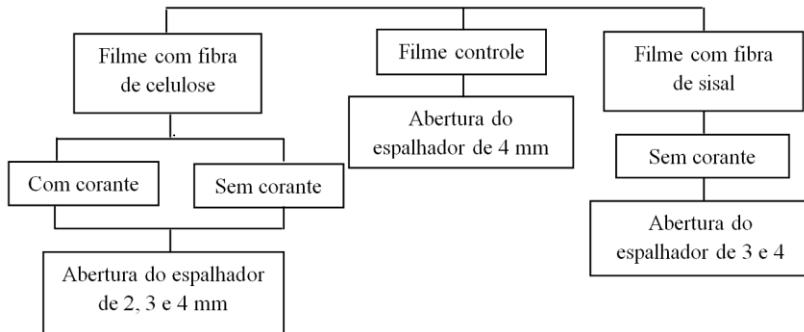
Para a incorporação aos filmes, as fibras foram pesadas e colocadas em água. Essa suspensão foi novamente liquidificada durante 50 segundos e colocada em repouso, durante 18 horas, para que as fibras hidratassem.

Para os ensaios com a fibra de sisal foi feito a análise das propriedades mecânicas em duas aberturas pré-determinadas (3 e 4 mm), sem o uso de corantes (Figura 4.1).

Ensaio controle

Filmes elaborados com 3 g de fécula de mandioca/100 g de suspensão e 30 g de glicerol/100 g de amido seco (filmes controle) foram preparados para comparação com os filmes adicionados de fibras. Somente a abertura de 4 mm do espalhador foi utilizada, pois os filmes feitos somente com amido e 30 g de glicerol/100 g de amido seco são altamente higroscópicos e de difícil manipulação. Além disso, ao espalhar a suspensão na superfície de acrílico, essa escoava para os lados, não permitindo a obtenção de uma espessura uniforme.

Figura 4.1 – Representação esquemática da preparação dos diferentes filmes.



4.3.3 Teores de Umidade, Densidades e Espessuras dos Filmes

Os teores de umidade dos filmes foram determinados por gravimetria a 105 °C até massa constante (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2004) e os resultados foram expressos em base seca (g de água/g

sólido seco). O teor de umidade foi analisado em amostras logo após a secagem e em amostras após serem condicionadas (48 h em umidade relativa de 58% à temperatura de 25 °C). Essa condição foi escolhida por ser a mesma utilizada para os ensaios mecânicos.

Os resultados foram tratados estatisticamente com o programa *Statistica 7.0* (StatSoft, Tulsa, Estados Unidos) por análise de variância (ANOVA) seguida do teste de Tukey a 95% de confiança.

A espessura dos filmes foi determinada conforme o item 3.3.5. A densidade dos filmes foi determinada conforme descreve o item 3.3.6.

4.3.4 Análise da Opacidade

A análise da opacidade dos filmes foi realizada com espectrofotômetro MiniScan EZ (HunterLab, Reston, Virginia, USA), no modo de refletância. As determinações foram feitas em triplicata, após a calibração do espectrofotômetro com um fundo padrão branco e outro preto (FAKHOURI et al., 2007).

A opacidade foi determinada através da equação:

$$Op = \frac{Opn}{Opb} \cdot 100 \quad [4.1]$$

em que, Op é a opacidade do filme (%), Opn é a opacidade do filme sobreposto a um fundo negro e Opb é a opacidade do filme sobreposto a um fundo branco (FAKHOURI et al., 2007).

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia foram realizadas conforme descrito no item 3.3.8. Foram realizadas análises da superfície exposta ao ar de secagem (superfície rugosa), da superfície de secagem em contato com a placa de acrílico (superfície lisa) e da fratura (feita com nitrogênio líquido) do filme de amido-celulose, na abertura do espalhador de 4 mm. Também foram analisadas as fibras de celulose isoladamente.

4.3.6 Propriedades Mecânicas

Antes de todos os ensaios, as amostras foram condicionadas durante 48 horas em umidade relativa de 58%, à temperatura de 25 °C. Após o condicionamento, os ensaios de tração foram realizados em

texturômetro (TA-XT2i, Stable MicroSystem, Surrey, Inglaterra) auxiliado pelo programa Texture Expert Exceed, versão 2.61. Os resultados foram tratados estatisticamente por Análise de variância (ANOVA) seguida do teste de Tukey a 95% de confiança, utilizando o programa *Statistica 7.0* (StatSoft, Tulsa, Estados Unidos).

Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados segundo o item 3.3.7.

Ensaio de resistência ao rasgo

Para este ensaio, os filmes foram cortados em corpos-de-prova com 25 mm de largura e 100 mm de comprimento. Nesses corpos-de-prova, foram feitos cortes iniciais com 50 mm de comprimento exatamente no meio da largura do corpo-de-prova e paralelo à direção a ser ensaiada. Para cada filme, cortou-se 12 corpos-de-prova. A resistência ao rasgo foi medida tanto na direção paralela ao espalhamento da suspensão filmogênica quanto na direção perpendicular ao espalhamento.

As resistências ao rasgamento (N) e à deformação (%) foram calculadas desprezando-se as porções iniciais e finais da curva de força *versus* deformação. A deformação foi calculada com base na parte não rasgada, ou seja, nos 50 mm restantes do corpo-de-prova.

Este ensaio foi determinado com base no método D1938-02 da American Society for Testing and Materials (ASTM, 2002), com distância inicial das garras de 50 mm e velocidade de rasgamento de $4,17 \text{ mm s}^{-1}$.

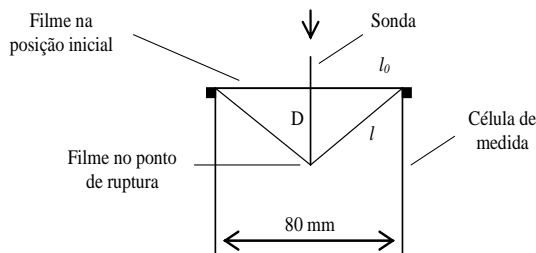
Ensaio de resistência à perfuração

Para este teste mecânico foi utilizada uma sonda (probe) com ponteira esférica de metal de 2 mm de diâmetro. Cada filme foi cortado em 10 corpos-de-prova de 15 cm x 15 cm.

A resistência à perfuração foi determinada com base no método F1306-90(98) da American Society for Testing and Materials (ASTM, 2001). Segundo este método, os corpos-de-prova foram fixados a uma base com um furo de 80 mm de diâmetro interno e a sonda foi movimentada perpendicularmente à superfície do filme, de cima para baixo, a uma velocidade de $0,42 \text{ mm s}^{-1}$, até 30 mm abaixo do plano de fixação do filme.

Para cada corpo-de-prova ensaiado, obteve-se a resistência à perfuração na eminência da falha (N) e a deformação da amostra na perfuração (%).

Figura 4.2 – Representação esquemática da geometria e das variáveis usadas no teste de perfuração.



Fonte: adaptado de Sobral et al. (2001).

A figura acima mostra que a deformação na ruptura por perfuração ($\Delta l/l_0$) pode ser calculada através da seguinte equação:

$$\frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\sqrt{D^2 + l_0^2} - l_0}{l_0} \quad [4.2]$$

em que l_0 é considerado o comprimento inicial do filme, igual ao raio da célula (40 mm).

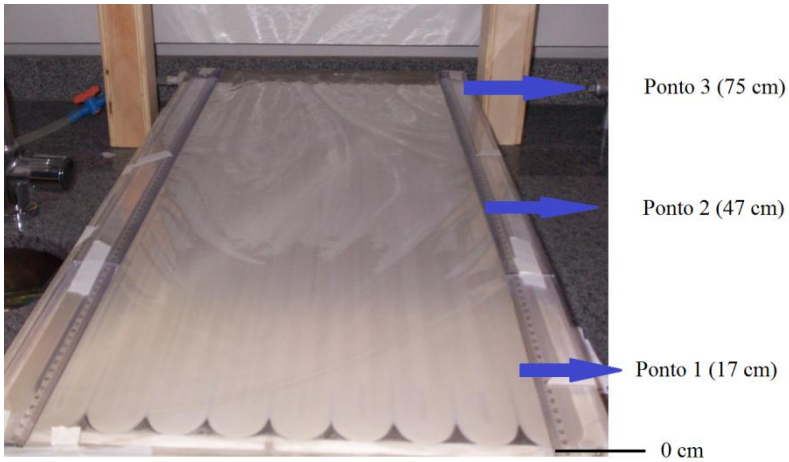
Para que possa ser usada esta equação, deve-se considerar que a tensão está perfeitamente distribuída ao longo do filme como mostra a Figura 4.2.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Perfil de temperatura durante a secagem dos filmes

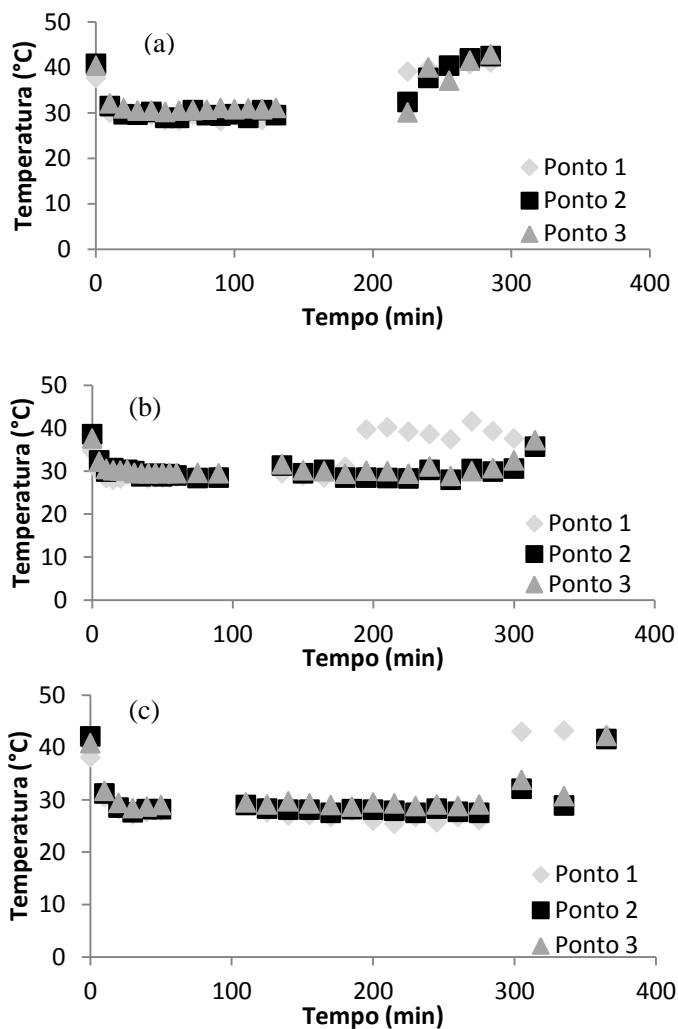
Para o ensaio de secagem dos filmes incorporados com fibras de celulose foi feito um acompanhamento da temperatura ao longo da secagem na placa de acrílico. A Figura 4.3 mostra os pontos onde foram medidas as temperaturas ao longo da secagem (ponto 1, ponto 2 e ponto 3) com um sensor de temperatura por infravermelho (modelo testo 845, TESTO, Ílhavo, Portugal).

Figura 4.3 – Pontos de referência onde foram medidas as temperaturas: ponto 1, ponto 2 e ponto 3.



A Figura 4.4 (a, b, c) mostra os perfis de temperatura de secagem de acordo com cada espessura da suspensão espalhada sobre a placa, determinada pela abertura do espalhador, ou seja, 2, 3 e 4 mm, respectivamente.

Figura 4.4 – Variação da temperatura ao longo do tempo de secagem em três pontos da mesa (ponto 1, ponto 2 e ponto 3) para o filme com abertura do espalhador de (a) 2 mm; (b) 3 mm e (c) 4 mm.



Para todas as espessuras, os gráficos mostram que, na primeira vez em que foi medida a temperatura logo após o espalhamento, a placa

estava a uma temperatura de aproximadamente 40 °C (devido ao espalhamento da suspensão aquecida e do aquecimento da placa). Passados 10 minutos, a temperatura decaiu e se manteve praticamente constante, próxima de 27 a 30 °C durante a secagem do filme. Quase ao final do processo de secagem, a temperatura tornou a subir para valores ao redor de 45 °C. Pode-se observar na Figura 4.4 que o ponto 1 secou mais ligeiro que os demais pontos, provavelmente devido a temperatura ambiente e a circulação de ar, pois esse ponto ficava um pouco para fora da câmara (capela).

Espessuras e densidades dos filmes e tempo médio de secagem

Os resultados das espessuras dos filmes, após a secagem, tempo médio de secagem e densidade estão dados nas Tabelas 4.1 e 4.2, para cada abertura do espalhador.

Tabela 4.1 – Espessura dos filmes correspondente à abertura do espalhador.

Filme	Abertura do espalhador (mm)	Espessura média do filme (mm)
Ensaio controle		
SF_SC_4	4	0,135 ± 0,008
Filme com fibras de celulose, sem corante		
FC_SC_2	2	0,100 ± 0,010
FC_SC_3	3	0,140 ± 0,010
FC_SC_4	4	0,160 ± 0,020
Filme com fibras de celulose, com corante		
FC_CG_2	2	0,100 ± 0,010
FC_CG_3	3	0,132 ± 0,008
FC_CG_4	4	0,150 ± 0,010
Filme com fibras de sisal, sem corante		
FS_SC_3	3	0,160 ± 0,020
FS_SC_4	4	0,180 ± 0,030

FC = Fibra de celulose; FS = Fibra de sisal; SF = Filme controle; SC = Sem corantes; CG=Corante em pasta-gel.

Tabela 4.2 – Tempo médio de secagem e densidade dos filmes.

Filme	Tempo médio de secagem (h)	Densidade (g cm ⁻³)
Ensaio controle		
SF_SC_4	5,300	11,200 ± 0,900
Filme com fibras de celulose, sem corante		
FC_SC_2	4,400	12,000 ± 1,000
FC_SC_3	5,900	14,000 ± 0,700
FC_SC_4	6,300	13,000 ± 0,400
Filme com fibras de celulose, com corante		
FC_CG_2	4,000	-
FC_CG_3	5,000	-
FC_CG_4	5,800	-
Filme com fibras de sisal, sem corante		
FS_SC_3	5,600	11,000 ± 0,700
FS_SC_4	6,400	11,000 ± 1,000

FC = Fibra de celulose; FS = Fibra de sisal; SF = Filme controle; SC = Sem corantes; CG=Corante em pasta-gel.

A suspensão aquosa formada por glicerol, amido e fibras foi capaz de compor filmes homogêneos, que foram facilmente removidos do suporte (placa de acrílico recoberta por folha de Mylar®, filme de poliéster com espessura de 0,025 mm).

Pode ser observado nas Tabelas 4.1 e 4.2 que com o aumento da abertura do espalhador (*doctor blade gap*) os filmes foram mais espessos, exigindo maiores tempos de secagem, como esperado. No entanto, não houve relação linear entre o espaçamento do espalhador e a espessura dos filmes secos. O comportamento reológico da suspensão durante o espalhamento e a transferência de massa durante a secagem poderiam explicar esse resultado. Porém, como não houve diferença de densidade com o aumento da espessura, pode-se dizer que somente o comportamento reológico da suspensão poderia influenciar. As suspensões usadas no *tape-casting* devem apresentar um comportamento pseudoplástico, com viscosidade suficientemente baixa nas taxas de cisalhamento típicas do processo de *casting* (para assegurar condições de escoamento adequadas abaixo da lâmina) e maior viscosidade nas baixas tensões de cisalhamento, geradas imediatamente após a passagem da lâmina. Além disso, nesta segunda etapa, a viscosidade deve aumentar rápido para evitar o escoamento indesejado e a sedimentação das partículas (GARDINI; DELUCA; NAGLIATI; GALASSI, 2010). Suspensões de amido após a gelatinização, geralmente, apresentam o

comportamento de pseudoplásticos. Não foram encontrados na literatura dados de reologia de suspensões amido-fibras de celulose ou de sisal. Rohr (2007) estudou o comportamento reológico da mistura dos polímeros amido-metilcelulose. A concentração da mistura usada pelo autor foi de 64 gramas de mistura polimérica por litro de água destilada, variando a composição CMC/Amido de 100/0 a 20/80, onde a mistura mostrou um comportamento pseudoplástico.

As densidades dos filmes com fibra de celulose foram ligeiramente maiores do que as apresentadas pelos filmes com fibra de sisal e pelo filme controle.

Umidade e opacidade dos filmes

O ensaio de determinação da umidade dos filmes foi realizado após a secagem e depois do condicionamento das amostras durante 48 horas em umidade relativa de 58% (mesma condição utilizada para os ensaios mecânicos), à temperatura de 25 °C. A Tabela 4.3 mostra as umidades e as opacidades dos filmes preparados.

Tabela 4.3 – Umidade (g de água/g sólido seco) e opacidade do filme.

Filme	Umidade após a secagem (base seca)	Umidade depois de condicionado (base seca)	Opacidade (%)
Ensaio Controle			
SF_SC_4	0,200 ^a ± 0,030	0,220 ^a ± 0,010	0,900 ± 0,200
Filme com fibras de celulose, sem corante			
FC_SC_2	0,120 ^{aA} ± 0,007	0,130 ^{aA} ± 0,010	11,000 ^a ± 1,000
FC_SC_3	0,115 ^{aA} ± 0,007	0,148 ^{aA} ± 0,004	12,000 ^a ± 1,000
FC_SC_4	0,129 ^{aA} ± 0,005	0,130 ^{aA} ± 0,020	11,600 ^a ± 0,600
Filme com fibras de celulose, com corante			
FC_CG_2	0,110 ^{aA} ± 0,030	0,140 ^{aA} ± 0,040	9,300 ^a ± 0,900
FC_CG_3	0,100 ^{aA} ± 0,030	0,130 ^{aA} ± 0,030	10,000 ^a ± 0,600
FC_CG_4	0,110 ^{aA} ± 0,020	0,114 ^{aA} ± 0,003	8,600 ^a ± 0,900
Filme com fibras de sisal, sem corante			
FS_SC_3	0,110 ^{aA} ± 0,030	0,130 ^{aA} ± 0,020	10,600 ^a ± 0,900
FS_SC_4	0,100 ^{aA} ± 0,020	0,111 ^{aA} ± 0,003	11,000 ^a ± 1,000

FC = Fibra de celulose; FS = Fibra de sisal; SF = Filme controle; SC = Sem corantes; CG = Corante em pasta-gel. ^{a,b,c} = diferença entre as espessuras para o mesmo parâmetro. ^{A,B} = diferença entre os parâmetros na mesma espessura (umidades). Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5%.

As amostras que foram condicionadas apresentaram umidades (em base seca) ligeiramente maiores (Tabela 4.3) revelando um ganho de água. No entanto, as diferenças não chegaram a ser significativas. Como a formulação do filme é a mesma, já era esperado que os valores da umidade fossem parecidos para todas as espessuras.

Comparando-se os filmes de amido-celulose sem e com corantes, se pode notar que a adição de corantes não afetou a umidade do filme, ou seja, não tornou o filme mais hidrofílico.

As umidades após a secagem e depois do condicionamento foram consideravelmente maiores quando não houve a incorporação de fibras ao filme (filme controle). A redução da umidade de equilíbrio de filmes de amido adicionados de fibras foi relatada por alguns pesquisadores, que atribuíram esse comportamento às interações entre as fibras e os sítios hidrofílicos do amido, substituindo as ligações amido-água (AVÉROUS et al., 2001; MÜLLER, 2007).

As propriedades óticas fazem parte da aceitação do material diante do consumidor. Para materiais cujo objetivo é visualizar o que está embalado, preferem-se filmes mais transparentes. Mas, quando o objetivo é esconder o que está embalado, como no caso de roupas, *lingeries*, entre outros, embalagens coloridas ou opacas são preferidas.

A Tabela 4.3 mostra que a opacidade dos filmes manteve-se igual com a variação de espessura dos filmes. A opacidade do filme controle foi muito baixa, sendo que os filmes incorporados com fibras mostraram-se, em média, dez vezes mais opacos do que o filme controle.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Assim como para os filmes de amido-sisal, nos filmes de amido-celulose observam-se fibras de diferentes diâmetros, sem um padrão definido. O diâmetro e o comprimento foram determinados por meio das fotomicrografias das fibras (Figura 4.5 a, b). O diâmetro das fibras variou entre 11 e 17 μm e o seu comprimento foi de aproximadamente 500 μm .

A Figura 4.6 (a, b, c) apresenta as fotomicrografias do filme de amido, glicerol e fibras de celulose, amostra FC_SC_4. É possível notar que as superfícies não apresentaram rachaduras ou bolhas.

Tanto na superfície exposta ao ar (Figura 4.6 a) quanto na superfície em contato com a placa (Figura 4.6 b) observa-se um aspecto rugoso e é possível identificar as fibras bem distribuídas na matriz

polimérica. As imagens também mostram que as fibras não se orientam com o espalhamento da suspensão sobre a superfície de acrílico.

As fotomicrografias do filme incorporado com as fibras de sisal que passaram pelo terceiro tratamento estão representadas na Figura 3.9.

Figura 4.5 – Fotomicrografias das fibras de celulose: (a) aumento de 500x e (b) aumento de 150x.

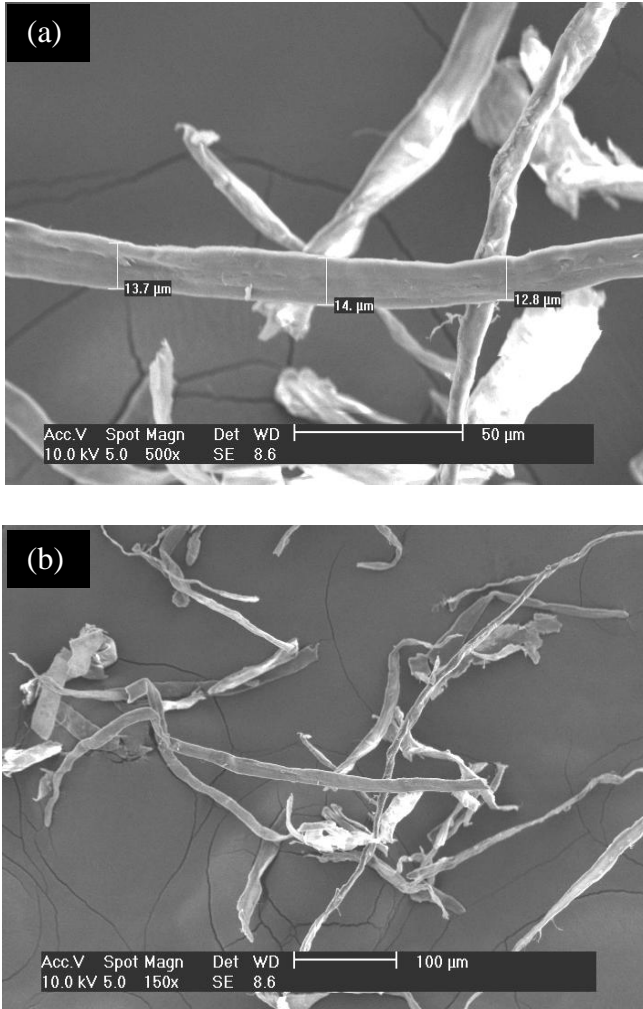
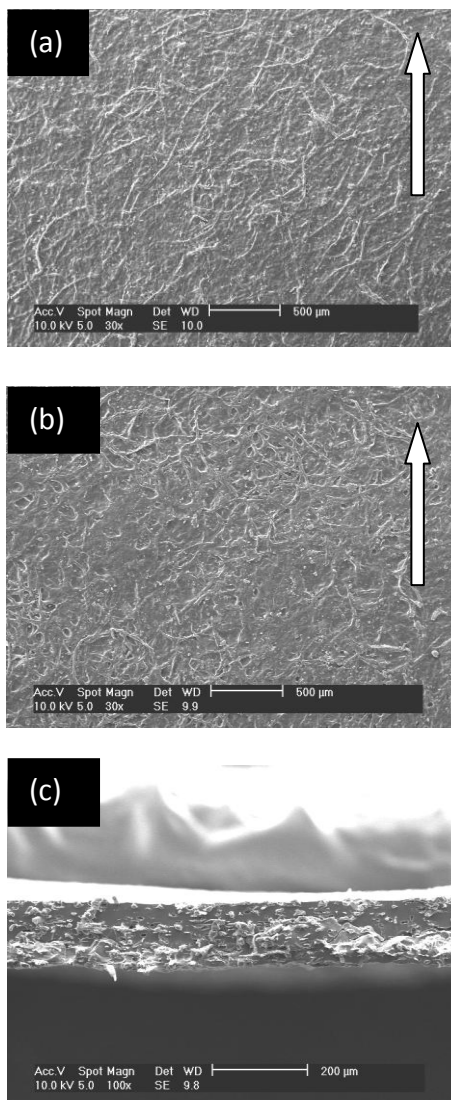


Figura 4.6 – Fotomicrografias dos filmes amido-celulose das superfícies: (a) exposta ao ar (aumento de 30x), (b) em contato com a placa (aumento de 30x) e (c) fratura (aumento de 100x). As setas brancas indicam a direção do espalhamento da suspensão filmogênica.



Ensaio de tração

Os resultados de tensão na ruptura (MPa), módulo de elasticidade (MPa) e alongamento na ruptura (%) obtidos nos ensaios de tração são apresentados na Tabela 4.4 para os filmes com cortes na direção paralela ao espalhamento e na direção perpendicular ao espalhamento.

Tabela 4.4 – Tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade para corpos-de-prova na direção paralela ao espalhamento (PA) e na direção perpendicular ao espalhamento (PE).

Filme	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
Ensaio controle			
SF_SC_PA_4	1,0 ± 0,2	154,8 ± 35,6	11,8 ± 4,5
SF_SC_PE_4	1,1 ± 0,2	175,7 ± 13,7	9,9 ± 3,8
Filme com fibras de celulose, sem corante			
FC_SC_PA_2	16,0 ^{aA} ± 1,0	17,0 ^{aA} ± 3,0	219,0 ^{aA} ± 77,0
FC_SC_PA_3	17,0 ^{aA} ± 2,0	15,0 ^{aA} ± 1,0	347,0 ^{bA} ± 56,0
FC_SC_PA_4	19,0 ^{aA} ± 2,0	15,0 ^{aA} ± 2,0	397,0 ^{bA} ± 104,0
FC_SC_PE_2	14,0 ^{aA} ± 1,0	14,0 ^{aA} ± 1,0	313,0 ^{aB} ± 52,0
FC_SC_PE_3	17,0 ^{aA} ± 2,0	14,0 ^{aA} ± 2,0	426,0 ^{bB} ± 43,0
FC_SC_PE_4	21,0 ^{bA} ± 2,0	13,0 ^{aA} ± 3,0	518,0 ^{cB} ± 92,0
Filme com fibras de celulose, com corante			
FC_CG_PA_2	15,0 ^{aA} ± 3,0	27,0 ^{aA} ± 4,0	37,0 ^{aA} ± 15,0
FC_CG_PA_3	18,0 ^{abA} ± 2,0	19,0 ^{bA} ± 3,0	292,0 ^{bA} ± 58,0
FC_CG_PA_4	19,0 ^{bA} ± 1,0	13,0 ^{cA} ± 2,0	337,0 ^{bA} ± 98,0
FC_CG_PE_2	13,0 ^{aA} ± 3,0	30,0 ^{aA} ± 4,0	49,0 ^{aA} ± 22,0
FC_CG_PE_3	14,0 ^{aA} ± 3,0	15,0 ^{bA} ± 3,0	320,0 ^{bA} ± 66,0
FC_CG_PE_4	17,0 ^{bA} ± 1,0	14,0 ^{bA} ± 2,0	341,0 ^{bA} ± 87,0
Filme com fibras de sisal, sem corante			
FS_SC_PA_3	17,0 ^{aA} ± 1,0	7,0 ^{aA} ± 0,5	399,0 ^{aA} ± 40,0
FS_SC_PA_4	24,0 ^{bA} ± 1,0	7,8 ^{aA} ± 0,9	502,0 ^{bA} ± 72,0
FS_SC_PE_3	11,0 ^{aA} ± 3,0	7,0 ^{aA} ± 1,0	339,0 ^{aA} ± 77,0
FS_SC_PE_4	22,0 ^{bA} ± 3,0	8,0 ^{aA} ± 0,7	555,0 ^{bA} ± 52,0

FC = Fibra de celulose; FS = Fibra de sisal; SF = Filme controle; SC = Sem corantes; CG = Corante em pasta-gel; PA = direção paralela ao espalhamento; PE = direção perpendicular ao espalhamento. ^{a,b,c} = diferença entre as espessuras para a mesma direção de espalhamento. ^{A,B} = diferença entre as duas direções de corte para a mesma espessura. Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5%

A Tabela 4.4 mostra que para ambas as direções dos cortes há um aumento da tensão na ruptura (para os filmes FC_CG e FS_SC) e do módulo de elasticidade com o aumento da espessura do filme. Isso demonstra que o filme torna-se mais rígido com o aumento da espessura. Também se pode notar que, com o aumento da rigidez, houve uma diminuição do alongamento na ruptura do filme.

Uma justificativa para estes comportamentos foi descrita por Jansson e Thuvander (2004), que estudaram a influência da espessura de filmes de amido e glicerol (suspensão de 18 g de amido/100 g de suspensão e 30 g de glicerol/100 g fécula seca) secos à temperatura ambiente. O trabalho mostrou que a tensão na ruptura aumentou de 2 para 4 MPa e o módulo de elasticidade aumentou de 20 para 100 MPa quando a espessura variou de 0,3 a 1,0 mm. Eles atribuíram o aumento do módulo de elasticidade à variação no grau de alongamento da molécula durante a secagem. Ao evaporar a água, o volume diminui e o filme encolhe, deformando-se. A taxa de deformação irá depender da espessura do filme, pois a evaporação da água se torna controlada pela difusão. Nos filmes mais finos a água evapora mais rapidamente e as moléculas do filme não têm tempo de se adaptar ao encolhimento. Nos filmes mais espessos a água evapora lentamente e as moléculas têm tempo suficiente para sofrer a relaxação e orientarem-se. Como os filmes mais espessos permanecem com uma maior quantidade de água por um tempo maior, é esperado que a cristalinidade desses filmes seja maior. As pequenas diferenças encontradas para a tensão na ruptura com o aumento da espessura indicam que o polímero empacotou similarmente em todas as espessuras.

Comparando-se as direções dos cortes, somente os valores dos módulos de elasticidade do filme amido-celulose sem corante apresentaram diferença significativa. Uma clara explicação para esses resultados não foi encontrada, pois as micrografias não mostram que o processo de espalhamento da suspensão tenha orientado as fibras de celulose.

Ao comparar os filmes de amido-celulose com e sem corantes, nota-se que na direção paralela e na direção perpendicular ao espalhamento os resultados da tensão na ruptura foram praticamente iguais, porém diferiram um pouco quanto ao alongamento na ruptura. Os filmes de amido-celulose com corantes exibiram um alongamento ligeiramente maior, para os filmes FC_PA/PE_2 e FC_PA_3, mas dentro da variabilidade aceitável para o processo de preparação utilizado. Os valores do módulo de elasticidade também diferiram,

principalmente quando o filme apresentou menor espessura, sendo que esses valores foram maiores para os filmes sem corantes. Nos filmes de menor espessura, muitas vezes as fibras não se distribuem igualmente, formando regiões com fibras e regiões sem fibras, o que pode explicar os resultados discrepantes dos filmes de celulose com corante. Esses resultados também sugerem que a adição de corantes com caráter hidrofílico pode afetar as ligações na matriz polimérica, tornando o filme menos rígido. Todavia, no ensaio de umidade, os filmes com corantes não apresentaram diferença em relação aos filmes sem corantes, ou seja, não se tornaram mais hidrofílicos.

Ambas as fibras foram capazes de dar reforço ao filme de amido, deixando-o mais resistente. Os filmes de amido-sisal e amido-celulose exibiram valores similares para a tensão de ruptura. Diferiram, no entanto, nos valores do alongamento na ruptura, onde o filme de amido-sisal mostrou valores consideravelmente menores quando comparado com o filme de amido-celulose, e nos valores de módulo de elasticidade, onde o filme de amido-sisal mostrou-se mais rígido em relação ao filme amido-celulose. Como a quantidade de fibras usadas foi a mesma, essas diferenças podem ser atribuídas ao tamanho das fibras de sisal, que são consideravelmente maiores do que as fibras de celulose.

Ao comparar o filme controle com o filme amido-fibras, percebe-se que as fibras causaram grande aumento na tensão de ruptura e no módulo de elasticidade, conferindo um reforço ao filme de amido. Porém, há uma diminuição do alongamento na ruptura com a incorporação de fibras ao filme, como relatado na literatura (MÜLLER, 2007; MORAES, 2009).

Müller (2007) realizou um estudo com filmes de amido adicionados de diferentes quantidades de fibras de celulose branqueadas (como as utilizadas neste trabalho). Os filmes foram elaborados pela técnica de *casting* e a suspensão filmogênica foi espalhada em placas de acrílico de 14 cm de diâmetro, com secagem em estufa com circulação de ar a 40 °C por 16 horas. Uma das formulações utilizadas pela autora foi igual à utilizada neste trabalho, com 3 g de fécula de mandioca/100 g de suspensão, 30 g de fibras/100 g de amido seco e 30 g de glicerol/100 g de amido seco. A quantidade da suspensão filmogênica espalhada nas placas foi suficiente para dar origem a um filme com espessura de 0,11 mm.

Dessa forma, uma comparação entre os valores obtidos pelas diferentes técnicas (*tape-casting* e *casting*) pode ser efetuada. Para a

técnica de *tape-casting*, foram escolhidos os valores referentes à amostra FC_SC_2 (abertura do “doctor blade” de 2 mm) na direção paralela ao espalhamento, devido à sua espessura (0,1 mm). A Tabela 4.5 mostra esta comparação.

Tabela 4.5 – Comparação do ensaio de tração entre os filmes elaborados por *casting* e por *tape-casting*. Filme com fibras curtas de celulose, sem corante.

Filme	Espessura	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
<i>Casting</i> *	0,11 ± 0,01	19,50 ^a ± 3,50	15,00 ^a ± 3,00	406,00 ^a ± 111,00
<i>Tape-casting</i> **	0,10 ± 0,01	16,00 ^a ± 1,00	17,00 ^a ± 3,00	219,00 ^b ± 77,00

* Dados retirados de Müller (2007) – filmes secos em estufa. ** Ensaio na direção paralela ao espalhamento (FC_SC_2) – filmes secos na placa.

Comparando os valores de tensão de ruptura e alongamento na ruptura, foi possível verificar que não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre os dois processos. Entretanto, os valores do módulo de elasticidade dos filmes preparados por *casting* foram um pouco maiores do que os obtidos para os filmes preparados por *tape-casting*, o que pode ser explicado pelos diferentes processos de preparação de filmes (formação das películas + secagem). Nos filmes preparados por *casting* a suspensão filmogênica é derramada sobre a placa, o que pode gerar regiões com grande quantidade de fibras e outras sem fibras. A secagem também pode influenciar, pois é feita somente por convecção. Já no *spread-casting*, a suspensão filmogênica é espalhada com um dispositivo (doctor-blade) e a secagem é feita por condução e convecção.

Ensaio de resistência ao rasgo

A Tabela 4.6 traz a força média para a resistência à propagação de um rasgo já iniciado e a deformação total do corpo-de-prova para a direção paralela ao espalhamento e para a direção perpendicular ao espalhamento.

Tabela 4.6 – Força média para a resistência ao rasgo na direção paralela ao espalhamento e na direção perpendicular ao espalhamento.

Filme	Força média (N)	Deformação total (%)
Ensaio controle		
SF_SC_PA_4	0,32 ± 0,07	139,44 ± 19,28
SF_SC_PE_4	0,28 ± 0,07	132,79 ± 8,51
Filme com fibras de celulose, sem corante		
FC_SC_PA_2	0,18 ^{aA} ± 0,04	95,00 ^{aA} ± 3,00
FC_SC_PA_3	0,32 ^{bA} ± 0,04	97,00 ^{aA} ± 2,00
FC_SC_PA_4	0,44 ^{cA} ± 0,07	97,00 ^{aA} ± 3,00
FC_SC_PE_2	0,23 ^{aA} ± 0,04	96,00 ^{aA} ± 4,00
FC_SC_PE_3	0,33 ^{bA} ± 0,05	96,00 ^{aA} ± 2,00
FC_SC_PE_4	0,38 ^{bA} ± 0,05	95,00 ^{aA} ± 4,00
Filme com fibras de celulose, com corante		
FC_CG_PA_2	0,18 ^{aA} ± 0,05	95,00 ^{aA} ± 4,00
FC_CG_PA_3	0,29 ^{abA} ± 0,08	96,00 ^{aA} ± 4,00
FC_CG_PA_4	0,30 ^{bA} ± 0,10	94,00 ^{aA} ± 4,00
FC_CG_PE_2	0,23 ^{aA} ± 0,04	96,00 ^{aA} ± 4,00
FC_CG_PE_3	0,25 ^{aA} ± 0,07	94,00 ^{aA} ± 4,00
FC_CG_PE_4	0,34 ^{bA} ± 0,09	94,00 ^{aA} ± 6,00
Filme com fibras de sisal, sem corante		
FS_SC_PA_3	0,90 ^{aA} ± 0,40	49,00 ^{aA} ± 3,00
FS_SC_PA_4	1,20 ^{aA} ± 0,30	50,00 ^{aA} ± 3,00
FS_SC_PE_3	0,80 ^{aA} ± 0,10	50,00 ^{aA} ± 6,00
FS_SC_PE_4	1,00 ^{aA} ± 0,20	50,00 ^{aA} ± 8,00

FC = Fibra de celulose; FS = Fibra de sisal; SF = Filme controle; SC = Sem corantes; CG = Corante em pasta-gel; PA = direção paralela ao espalhamento; PE = direção perpendicular ao espalhamento. ^{a,b,c} = diferença entre as espessuras para a mesma direção de espalhamento. ^{A,B} = diferença entre as duas direções de corte para a mesma espessura. Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5%

De acordo com a Tabela 4.6 pode-se notar que a força de resistência à propagação de um rasgo já iniciado aumenta com o aumento da espessura do filme, mas não é afetada pela direção dos cortes. Ou seja, com o aumento da rigidez do filme, torna-se mais difícil a propagação de um rasgo já iniciado, como esperado.

Rivero et al. (2010) estudaram a força média de resistência ao rasgo em filmes de gelatina plastificados com diferentes concentrações de glicerol e compararam os seus resultados com filmes de polietileno de baixa densidade (LDPE) e polipropileno (PP), de espessura igual a

0,1 mm. A força de resistência ao rasgo exibida para os filmes de LDPE foi de 0,54 N, enquanto que os filmes de polipropileno exibiram uma força de 0,14 N. Os resultados obtidos com os filmes de LDPE e PP são comparáveis com os resultados obtidos no presente trabalho, preparados com a abertura do doctor blade de 2 mm (corpos-de-prova FC_SC_2, espessura do filme de 0,1 mm), em ambas as direções de corte. Os filmes de amido-celulose apresentaram valores de força de resistência ao rasgo menores (~ 0,2 N) do que os obtidos com os filmes de LDPE, porém maiores do que os valores obtidos com os filmes de polipropileno.

Ao comparar os filmes de amido-celulose com corantes e sem corantes, pode-se perceber que não houve diferença significativa entre os valores da força de resistência ao rasgo.

Os resultados da força para os filmes adicionados de fibras mostraram-se maiores do que o resultado do ensaio controle, ou seja, as fibras aumentam a resistência ao rasgo. Os filmes incorporados com fibra de sisal são em torno de 50% mais resistentes ao rasgo do que os filmes incorporados com as fibras de celulose. Em relação à deformação, o filme de amido-sisal mostrou menor capacidade de alongamento em comparação ao filme de amido-celulose. O tamanho das fibras de sisal pode ser a causa desse aumento na resistência e da diminuição da capacidade de alongamento.

Ensaio de resistência à perfuração

Os resultados da força máxima e da deformação na ruptura referentes ao ensaio da resistência à perfuração estão representados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Força máxima e deformação na ruptura por perfuração (sonda de 2 mm).

Filme	Força máxima na ruptura (N)	Deformação na ruptura (%)
Ensaio controle		
SF_SC_4	1,0 ± 0,3	9,0 ± 3,0
Filme com fibras de celulose, sem corante		
FC_SC_2	12,0 ^a ± 3,0	1,7 ^a ± 0,3
FC_SC_3	14,0 ^a ± 2,0	1,9 ^a ± 0,3
FC_SC_4	19,0 ^b ± 1,0	1,8 ^a ± 0,3
Filme com fibras de celulose, com corante		
FC_CG_2	9,0 ^a ± 1,0	1,7 ^a ± 0,6
FC_CG_3	15,0 ^b ± 3,0	1,5 ^a ± 0,6
FC_CG_4	17,0 ^b ± 2,0	2,0 ^a ± 0,8
Filme com fibras de sisal, sem corante		
FS_SC_3	19,0 ^a ± 3,0	1,7 ^a ± 0,6
FS_SC_4	23,0 ^a ± 4,0	1,4 ^a ± 0,4

FC = Fibra de celulose; FS = Fibra de sisal; SC = Sem corantes; CG = Corante em pasta-gel; SF = ensaio controle (filme sem incorporação de fibras). ^{a,b,c} = diferença entre as espessuras. Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5%.

De acordo com a Tabela 4.7, pode-se notar que a resistência à perfuração aumenta com o aumento da espessura do filme. Isto é, quanto maior a rigidez do filme maior será a resistência à perfuração. Esses resultados corroboram os encontrados por Sobral (2000) trabalhando com filmes à base de proteínas, Sobral (1999) trabalhando com filmes à base de gelatina e Mali et al. (2005) trabalhando com filmes à base de amido plastificados com glicerol.

Os valores de deformação na ruptura, para todos os filmes amido-fibras, foram constantes mesmo com o aumento da espessura, resultados que corroboram os encontrados por Sobral (1999) trabalhando com filmes à base de gelatina.

Comparando-se os resultados de força máxima na ruptura dos filmes de amido-celulose, com e sem corantes, e amido-sisal pode-se notar que não houve diferença entre os valores apresentados pelas amostras. Já os filmes de amido sem a incorporação de fibras apresentaram baixa resistência à perfuração, se comparados com os filmes de amido-fibras. Os resultados da Tabela 4.7 mostram que a incorporação de fibras ao filme aumenta a sua resistência entre aproximadamente 17 a 20 vezes.

O filme controle apresentou uma maior deformação na ruptura se comparado aos filmes de amido-fibras. De maneira geral, os filmes mais resistentes à tração e perfuração são menos flexíveis, isto é, tem menor deformação na ruptura (CUQ et al., 1997; SOBRAL, 2000).

4.5 CONCLUSÕES

Nos ensaios mecânicos, em geral, a direção dos cortes não influencia o valor dos parâmetros, o que era esperado, já que nenhum dos filmes apresenta uma orientação das fibras com o espalhamento, conforme visualizado por MEV.

Ao comparar as propriedades mecânicas dos filmes de amido-celulose com corantes e sem corantes, foi observado que a adição de corantes influenciou nas propriedades de tração. Os módulos de elasticidade dos filmes em que o corante não foi adicionado foram mais altos e o alongamento na ruptura do filme com corante FC_CG_PE/PA_2 mostrou-se maior do que o do filme sem corante. A adição de corante hidrofílico pode ter modificado as interações entre as moléculas do filme, tornando o filme menos rígido. Contudo, no ensaio de umidade, os filmes com corantes não exibiram diferenças em relação aos filmes sem corantes, sendo que os filmes não se tornaram mais hidrofílicos.

Os filmes com fibras de sisal diferiram dos filmes com fibras de celulose nos ensaios de tração, exibindo valores menores de alongamento na ruptura e valores ligeiramente maiores de módulo de elasticidade, e de resistência ao rasgo, exibindo valores superiores de força e menor deformação.

Os filmes que apresentaram melhor resistência para os testes mecânicos foram os de maior espessura (FS_SC_4 e FC_SC/CG_4), já que ficaram mais rígidos.

CAPÍTULO 5

CAPÍTULO 5 – AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE SOLDAGEM E DE MOLHABILIDADE DA SUPERFÍCIE DOS FILMES ELABORADOS POR TAPE-CASTING UTILIZANDO FIBRAS DE CELULOSE OU DE SISAL COMO REFORÇO

5.1 INTRODUÇÃO

A técnica de *tape-casting* possibilita a expansão da escala de preparação dos filmes-compósitos obtendo-se filmes de dimensões muito superiores às do *casting* clássico. Os filmes formados por *casting*, à base de amido e fibras, têm potencial para serem usados na produção de embalagens porque possuem propriedades mecânicas adequadas para resistir aos esforços a que são geralmente submetidos (MÜLLER et al., 2009). Ao selar as extremidades dos filmes é possível a formação de sacos/sacolas para embalar produtos de superfície seca.

A capacidade do material em ser soldado e a obtenção de uma solda adequada são fatores muito importantes para que se consiga formar as sacolas (ABDORREZA et al., 2011; LÓPEZ et al., 2011). A solda deve ser suficientemente forte para que a sacola suporte o peso do produto embalado e não libere o seu conteúdo durante a sua utilização ou armazenamento (ABDORREZA et al., 2011). A qualidade da solda depende das condições de processo (tempo, temperatura e pressão) e dos tratamentos feitos previamente no filme (LÓPEZ et al., 2011).

A escolha do selante ou da técnica de soldagem depende da embalagem a ser produzida, da estrutura do filme polimérico e do produto (CHO et al., 2007; LÓPEZ et al., 2011). Existem diversas técnicas de soldagem que promovem a junção de polímeros por meio do aquecimento das suas superfícies. Alguns exemplos dessas técnicas são os métodos de barras aquecidas, de bandas, de impulso, de facas, ultrasônicos, de fricção, de gás, de contato, de hot-melt, pneumáticos, dielétricos, magnéticos, de indução e de radiação (CHO et al., 2007; LÓPEZ et al., 2011).

O método de soldagem com barras é o mais utilizado para a soldagem de filmes em copos e bandejas e, também, para soldagem de sacolas. A substituição das barras por rolos aquecidos possibilita o uso dessa técnica em processos contínuos para produzir soldas laterais (CHO et al., 2007). Esse processo de soldagem consiste em pressionar

dois filmes juntos, entre barras aquecidas, fundindo a superfície do polímero cristalino (CHO et al., 2007). Com a aplicação da pressão, ocorrem interações interfaciais através da junção da superfície, mas esse processo requer um tempo de contato adequado para garantir resistência à soldagem (ABDORREZA et al., 2011).

Na indústria de embalagens, a mensuração da resistência da solda é normalmente usada como um indicador de qualidade (ABDORREZA et al., 2011). O conhecimento das diferentes falhas que ocorrem nos materiais termossoldados é necessário, porque essas falhas condicionam o desempenho da embalagem. Também é importante saber como as duas superfícies soldadas são separadas durante os ensaios de resistência à termossoldagem (LÓPEZ et al., 2011). Os diferentes tipos de falha (adesiva, coesiva, delaminação, ruptura perto da soldagem, ruptura longe da soldagem, alongamento e adesiva + alongamento) são descritos pela American Society for Testing and Materials, ASTM F88-00 (2001). Atualmente, ainda há poucas informações disponíveis sobre a termossoldagem, as propriedades da soldagem e os mecanismos de formação da soldagem em filmes à base de amido (ABDORREZA et al., 2011; LÓPEZ et al., 2011).

Outro parâmetro que tem sido avaliado nos filmes é o ângulo de contato, que é uma propriedade importante das superfícies sólidas, já que indica a afinidade seletiva dos polímeros naturais (por exemplo, o amido e a celulose) com a água, isto é, ela indica o grau e hidrofobicidade (molhabilidade) da superfície (ÀNGLES; DUFRESNE, 2000; SILVA et al., 2007; CHEN et al., 2009). A molhabilidade da superfície é governada tanto pela composição química quanto pela topografia da superfície (CHEN et al., 2009). Este parâmetro também pode ser utilizado para determinar a afinidade da superfície com uma tinta, indicando se o filme pode ser impresso. Existem vários parâmetros que afetam a medição do ângulo de contato, tais como a temperatura, contaminantes e materiais adsorvidos, interações polares e apolares, dimensão da gota, cristalinidade da superfície, peso molecular e conformação das cadeias poliméricas (ABBASIAN et al., 2004; SILVA et al., 2007).

5.2 OBJETIVOS

O objetivo deste capítulo foi desenvolver sacolas biodegradáveis a partir de filmes feitos de amido de mandioca e fibras

de celulose ou de sisal, e avaliar suas propriedades de soldagem e de molhabilidade (com água e com tinta de impressora).

5.3 MATERIAL E MÉTODOS

5.3.1 Preparo dos Filmes

Todos os filmes foram elaborados conforme descrito no item 4.3.2. As Figuras 5.1 e 5.2 mostram como foram esquematizados os ensaios.

Figura 5.1 – Esquema dos ensaios de termossoldagem realizados para os filmes com fibras de celulose.

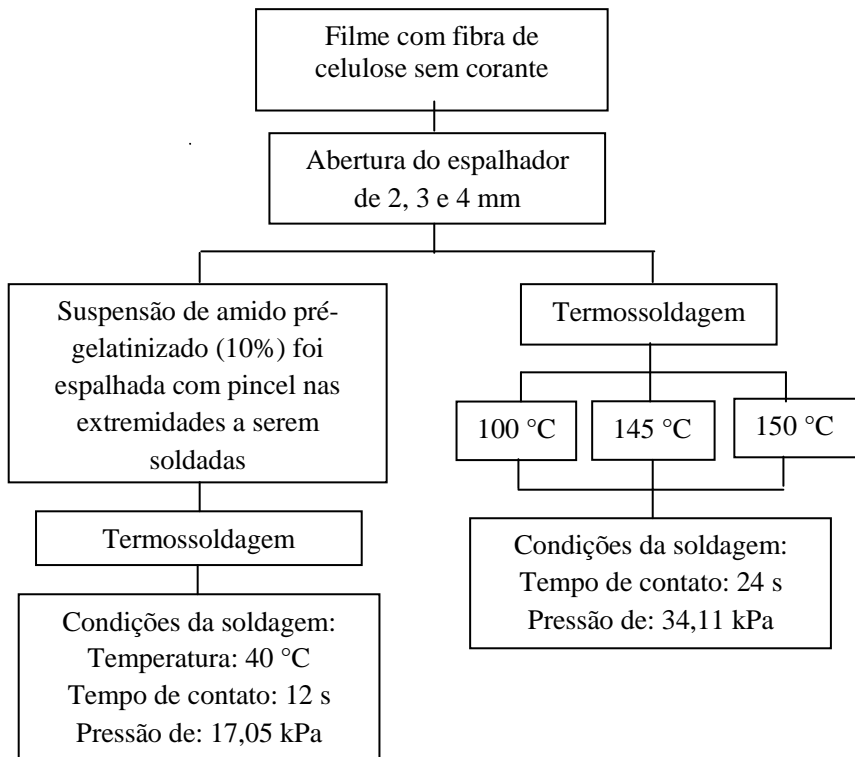
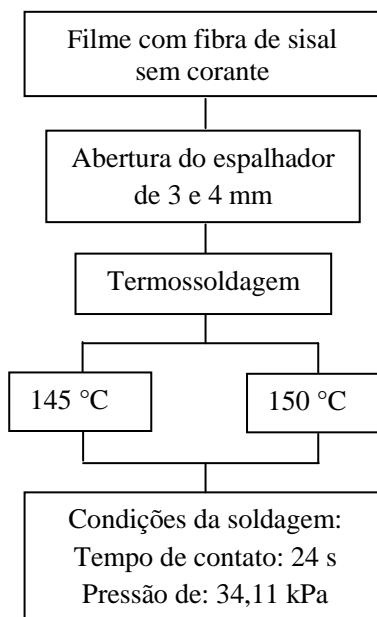


Figura 5. 2 – Esquema dos ensaios de termossoldagem realizados para os filmes com fibras de sisal.



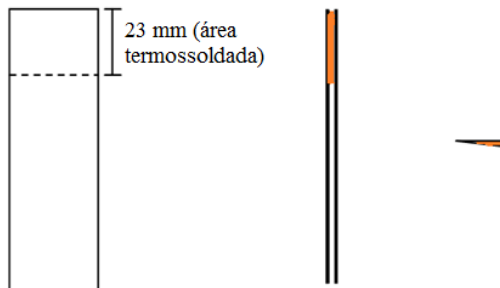
5.3.2 Determinação da Espessura dos Filmes

A espessura dos filmes foi determinada com um micrômetro digital (Mitutoyo Co., Japão). Para determinar a espessura final da solda foi feito uma média de 35 medidas aleatórias na parte termossoldada dos filmes.

5.3.3 Ensaio de Resistência da Termossoldagem à Tração

Para este ensaio os filmes foram cortados em corpos-de-prova com 25 mm de largura e 146 mm de comprimento (Figura 5.3). Esses corpos-de-prova foram cortados pela metade para que suas extremidades fossem termossoldadas. A solda foi realizada em uma prensa mecânica com controle eletrônico de temperatura, construída no laboratório a partir de uma prensa mecânica clássica.

Figura 5.3 – Esquema do corpo-de-prova do ensaio de resistência da termossoldagem à tração.



Fonte: adaptado de Moraes et al. (2010).

A resistência máxima (ruptura perto da soldagem) ou a resistência média (falha adesiva) da termossoldagem à tração, expressas em Newtons, foi determinada com base no método F88-00 da American Society for Testing and Materials (ASTM, 2001), com distância inicial das garras de 50 mm e velocidade de $4,67 \text{ mm s}^{-1}$.

Antes de todos os ensaios os corpos-de-prova foram condicionados durante 48 horas em umidade relativa de 58%, à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o condicionamento, os ensaios foram realizados em Texturômetro Stable MicroSystem (TA-XT2i, Surrey, UK) e os resultados foram registrados pelo programa Texture Expert Exceed, versão 2.61. Os resultados foram tratados estatisticamente através da Análise de variância (ANOVA) pelo teste de Tukey a 95% de confiança, através do programa *Statistica 7.0* (StatSoft, Tulsa, Estados Unidos).

Os filmes foram feitos conforme descrito no item 4.3.2.

Filmes com fibra branqueada de celulose

Neste ensaio foram testadas duas condições. Na primeira condição, as extremidades dos corpos-de-prova foram soldadas em prensa mecânica nas temperaturas de $100 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ou $145 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ou $150 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, sob pressão de 34,11 kPa por um tempo de 24 segundos. Na segunda condição foi espalhada, primeiramente, uma cola à base de água (suspensão de amido a 10%, pré-gelatinizado), com um pincel, nas

extremidades dos corpos-de-prova antes dessas serem termossoldadas. O tempo da soldagem, nesse caso, foi de 12 segundos, sob pressão de 17,05 kPa e temperatura de 40 ± 1 °C. A temperatura de soldagem foi mais baixa na segunda condição, pois ao passar a cola, as extremidades do filme ficavam amolecidas. Ao fazer a solda a temperaturas maiores do que 40 °C, os filmes ficavam grudados na termoprensa impossibilitando a sua retirada.

Para cada condição foram avaliados 12 corpos-de-prova.

Filme com fibra de sisal

Para o ensaio com filmes incorporados com fibras de sisal foram testadas somente as temperaturas de soldagem de ou 145 ± 1 °C ou 150 ± 1 °C, à pressão de 34,11 kPa, por um tempo de 24 segundos (melhores condições de soldagem alcançadas com os filmes de amido-celulose).

5.3.4 Molhabilidade e Ângulo de Contato

O grau de hidrofiliicidade dos filmes, em nível macroscópico, foi determinado através de medidas de ângulo de contato e da cinética de molhabilidade utilizando a mesma metodologia descrita no item 3.3.13. Este ensaio foi realizado somente nas amostras dos filmes FS/FC_4 (abertura do espalhador de 4 mm), pois foi a espessura escolhida para a formação da sacola com base nos resultados do Capítulo 4.

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio de resistência da termossoldagem à tração

Uma solda de boa qualidade, a qual determina a integridade da embalagem, é obtida quando a interação molecular entre as camadas individuais é suficiente para destruir a interface e formar uma nova camada homogênea (CHO et al., 2007). Alguns tipos de falhas, como a falha adesiva, indicam que a solda apresenta má qualidade.

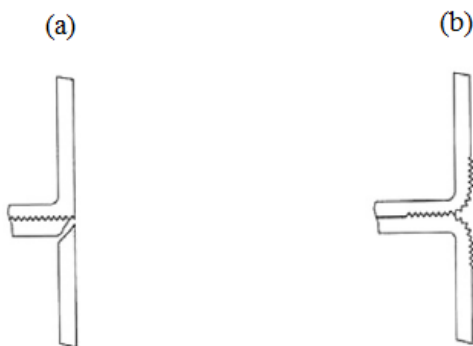
É sabido que os grupos hidroxila dos plastificantes influenciam na resistência da solda (ABDORREZA et al., 2011). Kim e Ustunol (2001) utilizando espectroscopia eletrônica para análises químicas (ESCA) das superfícies mostraram que, tanto o filme soldado quando o filme não soldado, feito a partir de proteína isolada do soro de leite, continham muitos hidrogênios e pontes covalentes envolvendo os

grupos C-O-H e N-C, e eles sugeriram que essas interações poderiam ser as maiores forças responsáveis pela solda do filme. A ponte covalente C-O-H ocorre nos filmes de amido plastificados com glicerol (ABDORREZA et al., 2011).

Nos ensaios de resistência da termossoldagem à tração foram testadas soldas entre os lados lisos do filme (superfície que seca em contato com a placa de acrílico) e entre os lados rugosos do filme (superfície que seca em contato com o ar), para que as diferenças pudessem ser avaliadas.

As falhas que foram observadas nesse ensaio foram a falha adesiva, onde as faces termossoldadas descolam uma da outra, e a ruptura perto da soldagem (Figura 5.4). Essas falhas foram observadas visualmente ao realizar o ensaio. Para as falhas adesivas, a força média de resistência da termossoldagem à tração foi determinada. Já para os corpos-de-prova que romperam perto da solda, a força máxima de resistência foi determinada.

Figura 5.4 – Ilustração das falhas: (a) ruptura perto da soldagem e (b) falha adesiva.



Fonte: adaptado de López et al. (2011).

Os experimentos preliminares da soldagem de filmes de amido-celulose mostraram que, a temperaturas abaixo de 100 °C, os filmes não puderam ser soldados, provavelmente devido ao seu alto ponto de fusão (CHO et al., 2007). Por esse motivo, foram testadas duas condições para os filmes de amido-celulose: (1) a termossoldagem nas temperaturas de 100 ± 1 °C ou de 145 ± 1 °C ou de 150 ± 1 °C e (2) a termossoldagem da superfície colada. Para os filmes de amido-sisal

foram testadas somente as melhores condições alcançadas com os filmes de amido-celulose, para efeito de comparação, ou seja, a soldagem nas temperaturas de 145 ± 1 °C ou de 150 ± 1 °C. A Tabela 5.1 traz a espessura dos filmes, de acordo com cada abertura do espalhador e a espessura média da área termossoldada.

Tabela 5.1 – Espessura do filme correspondente à espessura do espalhador e espessura média da área soldada do filme.

Filme	Espessura média do filme (mm)	Espessura média da parte termossoldada (mm)	Espessura média da parte termossoldada + cola de amido (mm)
Filme com fibras de celulose			
FC_2	$0,10 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,02$
FC_3	$0,14 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,02$
FC_4	$0,16 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,04$
Filme com fibras de sisal			
FS_3	$0,16 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,04$	-
FS_4	$0,18 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,03$	-

FC = Fibra de celulose; FS = Fibra de sisal.

A Tabela 5.2 mostra as porcentagens de cada tipo de falha obtida nos ensaios.

Tabela 5.2 Percentagem das amostras correspondente a cada tipo de falha de termosoldagem.

Amostra	Falha Adesiva (%)		Ruptura perto da soldagem (%)		Separou após a soldagem (%)	
	Lados lisos	Lados rugosos	Lados lisos	Lados rugosos	Lados lisos	Lados rugosos
Fibras com fibras de celulose soldado a 100 °C						
FC_2_100	91,67	58,33	8,33	33,33	-	8,33
FC_3_100	100,00	41,67	-	16,67	-	41,67
FC_4_100	100,00	16,67	-	50,00	-	33,33
Fibras com fibras de celulose soldado a 145 °C						
FC_2_145	16,67	33,33	83,33	66,67	-	-
FC_3_145	18,18	16,67	81,81	83,33	-	-
FC_4_145	-	33,33	100,00	66,67	-	-
Fibras com fibras de celulose soldado a 150 °C						
FC_2_150	-	16,67	100,00	83,33	-	-
FC_3_150	16,67	-	83,33	100,00	-	-
FC_4_150	-	-	100,00	100,00	-	-
Fibras com fibras de celulose – extremidade colada						
FC_2_40	30,77	45,45	69,23	54,54	-	-
FC_3_40	25,00	41,67	75,00	58,33	-	-
FC_4_40	25,00	16,67	75,00	83,33	-	-
Fibras com fibras de sisal soldado a 145 °C						
FS_3_145	90,00	20,00	10,00	80,00	-	-
FS_4_145	58,33	83,33	41,67	16,67	-	-
Fibras com fibras de sisal soldado a 150 °C						
FS_3_150	58,33	30,00	41,67	70,00	-	-
FS_4_150	66,67	75,00	33,33	25,00	-	-

FC = Fibra de celulose; FS = Fibra de sisal.

Na termossoldagem dos filmes de amido-celulose, entre as superfícies rugosas à temperatura de 100 °C, algumas das amostras (entre 8 a 40%, dependendo da espessura) tiveram suas extremidades separadas logo após a soldagem. O restante das amostras apresentou dois tipos de falha – adesiva e ruptura perto da soldagem. Nesta mesma temperatura, as soldagens entre as superfícies lisas apresentaram praticamente apenas falhas adesivas – somente os corpos-de-prova FC_2_100 apresentaram ruptura perto da soldagem (8,33%).

Na termossoldagem dos filmes de amido-celulose a 145 °C e 150 °C, a maior parte das amostras rompeu perto da solda em ambas as superfícies (lisa e rugosa) e um menor número de amostras apresentou falhas adesivas. Com o aumento da temperatura, houve um decréscimo nas falhas adesivas, o que representa uma melhora na qualidade da solda. A temperatura de 150 ± 1 °C e o tempo de 24 segundos foram escolhidos como as condições mais adequadas para formar as sacolas a partir dos filmes de amido-celulose.

Para os filmes de amido-sisal, a termossoldagem a 145 °C e 150 °C não foi capaz de gerar uma solda de boa qualidade. Uma grande parte das amostras ainda apresentou falhas adesivas, indicando que a temperatura deveria ter sido acima de 150 °C.

Segundo Kim e Ustunol (2001), a solda deve ser feita em temperaturas próximas à fusão do filme, pois essas temperaturas são geralmente usadas para determinar a selagem de polímeros. Abdorreza et al. (2001) determinaram que a temperatura de início de fusão para filmes de amido plastificados com 30 g de glicerol/100 g amido seco é de $149 \pm 3,52$ °C. Isso explica porque à temperatura de 150 °C obtiveram-se soldas de melhor qualidade para os filmes de amido-celulose. No entanto, para os filmes de amido-sisal, essas temperaturas continuaram sendo insuficientes.

Na segunda condição testada com os filmes de amido-celulose, quando a suspensão de amido gelatinizada foi espalhada nas extremidades do filme antes da solda, as amostras amoleceram e ficaram grudadas nas placas da termoprensa, causando uma deformação nessa área. Entretanto, nenhuma das amostras descolou facilmente após a aplicação do calor e da pressão e o ensaio pode ser feito. Os resultados são mostrados nas Tabelas 5.2 e 5.3. A porcentagem de ruptura perto da solda foi maior do que a de falhas adesivas. Apesar dos bons resultados, o aspecto visual não foi satisfatório.

Em relação às superfícies soldadas, lados lisos e os lados rugosos, pode-se notar pela Tabela 5.2 que não houve grande diferença

para os filmes de amido-celulose. Isso prova que ambos os lados podem ser utilizados para esse fim, sem que haja preferência pela escolha de uma superfície. O fato de não haver diferença entre as soldas pode ser explicado através das micrografias do filme amido-celulose, que mostram que as superfícies lisa e rugosa são muito parecidas.

Já para os filmes de amido-sisal houve diferença nas amostras FS_3_145 e FS_3_150, onde a solda entre os lados rugosos apresentaram maiores porcentagens de ruptura perto da solda do que os lados lisos. O aumento da área superficial criado pela rugosidade da superfície do filme pode ser o responsável por essa melhora. Contudo, nas amostras FS_4_145 e FS_4_150 ocorreu o inverso – o lado liso apresentou maior porcentagem de ruptura perto da solda do que o lado rugoso. Esse resultado pode ser justificado por terem sido formados soldas de má qualidade a essa espessura, já que a maior parte dos filmes apresentou falhas adesivas, como pode ser visto na Tabela 5.2.

A variação nos valores da resistência da termossoldagem apresentadas na Tabela 5.3 mostra que a soldagem de alguns filmes foi influenciada pela espessura. Ao aplicar a análise estatística, essa mostrou que houve diferença significativa entre alguns dos valores apresentados, sendo que a resistência, em geral, aumentou com o aumento da espessura do filme.

Os filmes de amido-sisal apresentaram valores superiores de resistência da termossoldagem quando comparados aos filmes de amido-celulose – para todos os tipos de falhas a 145 °C e para a ruptura perto da solda a 150 °C. Pelos resultados, pode-se afirmar que a fibra de sisal é capaz de dar uma maior sustentação à sacola e não romper com tanta facilidade.

Tabela 5.2 – Resultados de resistência da termossoldagem à tração.

Filme	Falha Adesiva		Ruptura perto da selagem	
	Lado liso (N)	Lado rugoso (N)	Lado liso (N)	Lado rugoso (N)
Filme com fibras de celulose soldado a 100 °C				
FC_2_100	8,0 ^a ± 1,0	3,6 ^a ± 0,6	-	10,4 ^a ± 0,8
FC_3_100	9,0 ^a ± 2,0	8,0 ^b ± 2,0	-	12,4 ^{ab} ± 0,2
FC_4_100	13,8 ^b ± 0,9	18,0 ^c ± 5,0	-	16,0 ^b ± 3,0
Filme com fibras de celulose soldado a 145 °C				
FC_2_145	2,1 ^a ± 0,3	3,0 ^a ± 1,0	12,0 ^a ± 3,0	13,0 ^a ± 2,0
FC_3_145	4,0 ^a ± 2,0	3,2 ^a ± 0,9	16,0 ^{ab} ± 5,0	12,0 ^a ± 4,0
FC_4_145	-	-	20,0 ^b ± 5,0	19,0 ^a ± 10,0
Filme com fibras de celulose soldado a 150 °C				
FC_2_150	-	2,7 ± 0,4	8,0 ^a ± 3,0	18,0 ^a ± 3,0
FC_3_150	7,0 ± 5,0	-	15,0 ^b ± 6,0	17,0 ^a ± 4,0
FC_4_150	-	-	16,0 ^b ± 3,0	16,0 ^a ± 4,0
Filme com fibras de celulose – extremidade colada				
FC_2_40	4,0 ^a ± 0,5	4,0 ^a ± 2,0	10,0 ^a ± 1,0	6,0 ^a ± 2,0
FC_3_40	8,2 ^b ± 0,4	12,0 ^b ± 2,0	12,0 ^b ± 2,0	15,0 ^b ± 2,0
FC_4_40	13,3 ^c ± 0,2	8,0 ^{ab} ± 1,0	14,0 ^b ± 2,0	15,0 ^b ± 2,0
Filme com fibras de sisal soldado a 145 °C				
FS_3_145	16,0 ^a ± 4,0	12,0 ^a ± 3,0	68,5	32,00 ^a ±10,00
FS_4_145	18,0 ^a ± 5,0	20,0 ^a ± 6,0	74,0 ± 7,0	73,00 ^b ±10,00
Filme com fibras de sisal soldado a 150 °C				
FS_3_150	20,0 ^a ± 2,0	13,0 ^a ± 2,0	56,0 ^a ± 7,0	13,0 ^a ± 4,0
FS_4_150	18,0 ^a ± 5,0	23,0 ^b ± 4,0	69,0 ^b ± 4,0	65,0 ^b ± 9,0

FC = Fibra de celulose; SC = sem corantes. Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5%

A Figura 5.5 mostra as sacolas formadas a partir da termossoldagem dos filmes de amido-fibras.

Figura 5.5 – Sacolas formadas a partir da termossoldagem dos filmes de (a) amido-celulose com corante e (b) amido-sisal.

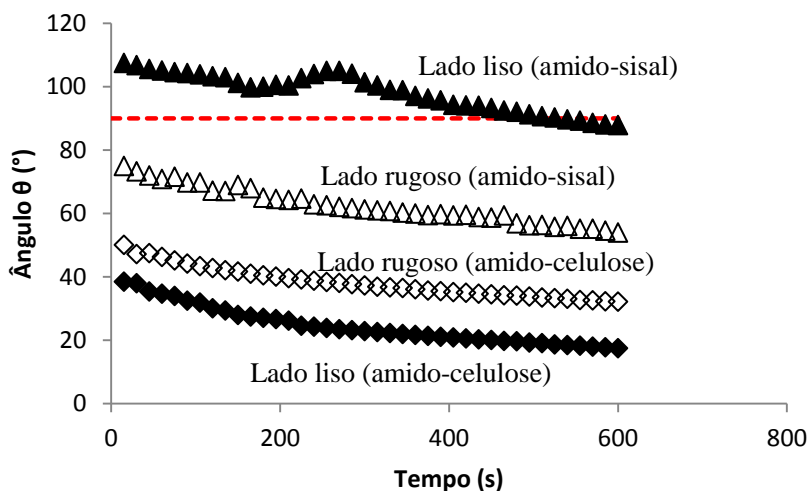


Com o estudo da termossoldagem e das propriedades mecânicas dos filmes pôde-se obter as melhores condições para formar uma sacola de amido-fibras com boa resistência. Conforme os resultados das propriedades mecânicas foram escolhidos os filmes de maior espessura para a formação da sacola, ou seja, os filmes FS_SC_4 e FC_SC/CG_4. A condição de soldagem escolhida foi a de termossoldagem a 150 °C, por um tempo de 24 segundos e sob pressão de 34,11 kPa. Com o estudo da medição do ângulo de contato também se pôde mostrar que a tinta adere bem à superfície do filme e, com isso, pode-se imprimir logotipos na sacola formada. Também pode ser feito o uso de corantes para modificar a sua coloração.

Molhabilidade e ângulo de contato

O acompanhamento da cinética de molhabilidade, tanto com água destilada (Figura 5.6) como com tinta de impressora (Figura 5.7), foi feito para ambas as superfícies do filme (superfície que fica em contato com a placa de acrílico e a superfície que fica em contato com ar).

Figura 5.6 – Curvas da cinética de molhabilidade com água para os filmes de amido-celulose e de amido-sisal.



De acordo com a Figura 5.6, pode-se notar que os filmes de amido-celulose apresentaram uma superfície mais hidrofílica do que os filmes de amido-sisal, tendo ângulos de contato iniciais de $38,5^\circ$ para o lado liso e de $50,1^\circ$ para o lado rugoso. Os filmes de amido-sisal apresentaram ângulos de contato iniciais de $107,5^\circ$ para o lado liso e de 75° para o lado rugoso. Nestes ensaios não foi possível avaliar o filme feito somente de amido, pois ao pingar a gota, o filme imediatamente deformava-se e tomava a mesma forma da gota.

Nos biofilmes, as fibras absorvem parte do glicerol, resultando numa matriz menos hidrofílica, se comparada aos filmes de amido-glicerol (ÀNGLES; DUFRENE, 2000; CURVELO et al., 2001). Segundo Àngles e Dufresne (2000), as moléculas de amilopectina têm forte afinidade pela superfície da fibra celulósica, devido à presença de grupos hidroxila, reduzindo a mobilidade global dos domínios da amilopectina. As interações celulose-amido mobilizam sítios que eram usados anteriormente pelas moléculas de água formando uma rede tridimensional entre os diferentes carboidratos por meio de ligações de hidrogênio (AVEROUS; BOQUILLON, 2004; LU et al., 2006).

A rede tridimensional, formada pelas ligações de hidrogênio após a adição da fibra de celulose ou de sisal, torna o compósito menos susceptível à água. No entanto, o acompanhamento da cinética mostrou que, com o passar do tempo, ambas as superfícies foram absorvendo a água.

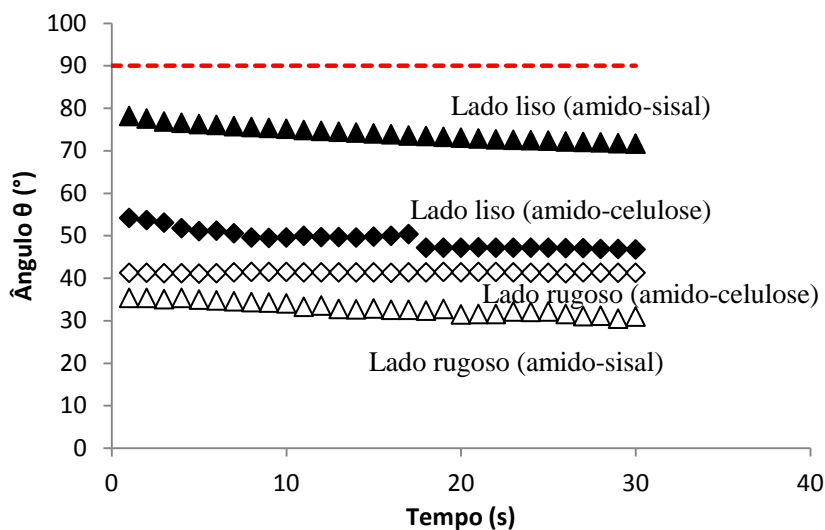
O caráter hidrofílico da superfície dos filmes de amido é determinado principalmente pela rugosidade da superfície. De acordo com Bastos (2010), uma topografia definida deve ser criada na superfície para se conseguir obter um aumento da hidrofobicidade da mesma.

Os filmes de amido-celulose apresentaram valores maiores de ângulo de contato para a superfície rugosa do que para a superfície lisa. No lado rugoso as fibras estão mais expostas e menos recobertas pelo amido e pelo glicerol, explicando o porquê seria mais hidrofóbica. Todavia, ambas as superfícies do filme de amido-celulose apresentaram rugosidades, o que poderia causar um erro na medida do ângulo de contato exato.

Nos filmes de amido-sisal, a superfície lisa apresentou ângulos de contato mais altos do que a superfície rugosa. A superfície lisa do filme de amido-sisal não apresentou rugosidades nas microscopias, sendo a medida do ângulo de contato mais confiável.

O ensaio de molhabilidade com tinta de impressão (Figura 5.7) mostrou que ambos os filmes podem ser impressos, uma vez que aderem bem à tinta. Em relação à superfície em contato com a placa de aquecimento, o filme de amido-celulose aderiu mais a tinta do que o filme de amido-sisal. Em relação à superfície em contato com o ar, ambos os filmes apresentaram boa capacidade de impressão, sendo que a tinta se espalhou com maior rapidez do que na superfície em contato com a placa de secagem. Este ensaio foi realizado em um tempo menor do que a molhabilidade com água, uma vez que ao pingar a gota de tinta, essa se espalhou muito rápido pelas superfícies analisadas, dificultando a medida dos ângulos de contato. Quando o ângulo de contato se torna muito pequeno começa a acarretar erros na medida, pois o equipamento não consegue detectar exatamente o ângulo formado entre a superfície e a gota.

Figura 5.7 – Curvas da cinética de molhabilidade com tinta de impressora para os filmes de amido-celulose e de amido-sisal.



5.5 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados para a primeira condição de ensaio, com os filmes incorporados com fibra branqueada de celulose, mostraram que a termossoldagem a 100 °C foi insuficiente para gerar uma solda de boa qualidade. Para a maioria das amostras dos filmes, essa temperatura não foi capaz de gerar uma interação molecular entre as camadas individuais que fosse suficiente para destruir a interface e formar uma nova camada homogênea. Devido a este fato, foram testadas temperaturas maiores para a soldagem (145 e 150 °C).

As soldagens às temperaturas de 145 e 150 °C mostraram que houve um decréscimo significativo das falhas adesivas e nenhuma amostra rompeu logo após a termossoldagem, revelando soldas de boa qualidade para os filmes de amido-celulose. No entanto, a soldagem dos filmes com fibra de sisal nessas temperaturas ainda exibiram uma grande parcela de falhas adesivas, mostrando que para esses filmes a soldagem não apresentou boa qualidade.

A segunda condição de ensaio para os filmes de amido-celulose gerou soldas de boa qualidade, sendo que a maioria das amostras apresentou ruptura perto da solda. Mas, ao aplicar a cola de amido, essa amoleceu a superfície filme e, depois da termossoldagem, essa área ficou deformada apresentando um aspecto visual insatisfatório.

A medição da cinética de molhabilidade, utilizando água destilada, mostrou que os filmes de amido-sisal apresentam uma superfície menos hidrofílica do que os filmes de amido-celulose. Isso se deve provavelmente à topografia desse filme e também ao tratamento dado às fibras de sisal.

Com o estudo da soldagem e das propriedades mecânicas dos filmes pôde-se obter as melhores condições para formar uma sacola de amido-fibras com boa resistência. O ensaio de molhabilidade com tinta de impressora mostrou que as sacolas possuem a capacidade de serem impressas. Além disso, também pode ser modificada a cor da sacola usando-se corantes na sua formulação.

CAPÍTULO 6

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA OUTROS TRABALHOS

6.1 CONCLUSÕES FINAIS

Os resultados obtidos são motivadores e fazem crer que o *scale-up* da produção de filmes por *casting* é possível pelo processo de *spread-casting* (*tape-casting*). Essa técnica permite a formação de filmes de grandes dimensões que podem ser usados como embalagens.

A adição de fibras ao filme permite melhorar a sua estabilidade, pois torna o filme menos higroscópico e mais resistente aos esforços mecânicos. Porém, diminui a elasticidade do filme.

O tratamento químico dado à fibra de sisal foi capaz de remover parcialmente alguns compostos, como a hemicelulose e a lignina. Como resultado, a fibra se dispersou melhor na matriz polimérica. Com o tratamento alcalino houve um aumento da área superficial e uma redução parcial dos grupos hidrofílicos das fibras (ligações - OH).

O filme com fibras de sisal que apresentou melhores resultados foi o incorporado com a fibra que passou pelo terceiro tratamento. Nesse filme, as fibras se apresentaram homogeneamente distribuídas e incorporadas na matriz polimérica. Como resultado, houve melhora nas suas propriedades de tração (aumento da força necessária para romper o filme e maior rigidez) e diminuição da permeabilidade ao vapor d'água em relação aos demais filmes.

Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram que é possível preparar sacos/sacolas a partir de filmes de amido-fibras (celulose ou sisal) com diferentes propriedades apenas modificando-se a espessura dos filmes. Com o aumento da espessura há também o aumento da resistência à tração, ao rasgo e à perfuração, provando que o filme se torna mais rígido.

Os testes para a mensuração do ângulo de contato mostraram que os filmes têm afinidade pela tinta usada em cartuchos de tinta de impressora e que podem ser impressos. Além disso, é possível utilizar corantes para modificar a coloração dos filmes.

Para formar as sacolas, é necessário que se use temperaturas de soldagem de aproximadamente 150 °C. Nos filmes de amido-celulose independe a superfície a ser soldada, mas no caso dos filmes de amido-

sisal deve-se dar preferência para a soldagem entre as superfícies rugosas, devido à maior área de contato.

6.2 SUGESTÕES PARA OUTROS TRABALHOS

- Pesquisar um novo método para determinar as espessuras dos filmes de amido, evitando o uso de pressão (micrômetro) que pode interferir na medida.
- Analisar termicamente os filmes sob atmosfera de O₂ para mostrar em que temperatura o biofilme degrada.
- Realizar ensaios de biodegradabilidade.
- Caracterizar os filmes com a adição de corantes para verificar o porquê da interferência nos ensaios mecânicos de tração (diminuem a rigidez do filme).
- Fazer análises de FTIR e de composição nas fibras de sisal com e sem tratamentos.
- Testar o uso de um antifúngico no filme.
- Tentar diminuir o tempo de secagem dos filmes, sem que haja maiores modificações das propriedades mecânicas, utilizando uma placa de metal onde se pode aumentar a temperatura de secagem.
- Tentar diminuir o tempo de secagem dos filmes utilizando energia de infra-vermelho em conjunto com o aquecimento da placa.
- Analisar a superfície rugosa dos filmes de amido-sisal utilizando a técnica de força atômica para determinar o fator de rugosidade.
- Analisar os filmes em DSC para determinar o seu ponto de fusão.

CAPÍTULO 7

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASIAN, A.; GHAFFARIAN, S.R.; MOHAMMADI, N.; FALLAHI, D. **The contact angle of thin-uncured epoxy films: thickness effect**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 236, 2004. p.133–140.

ABDORREZA, M. N.; CHENG, L. H.; KARIM, A. A. **Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films**. Food Hydrocolloids, v. 25, 2011. p.56-60.

ALBANO, C.; GONZÁLES, J.; ICHAZO, M.; KAISER, D. **Thermal stability of blends of polyolefins and sisal fiber**. Polym. Degrad. Stab., n. 66, 1999. p. 179–190.

ALVAREZ, V. A.; VÁZQUEZ, A. **Thermal degradation of cellulose derivates/starch blends and sisal fibre biocomposites**. Polymer Degradation and Stability, v. 84, 2004. p. 13-21.

ALVES, R.M.V; OLIVEIRA, L.M.; COLTRO, L.; GARCIA, E.E.C.; SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; PADULA, M. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas rígidas**. Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem/ITAL, 1998. 224p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting – ASTM D882-00**. Philadelphia, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard Test Method for Seal Strength of Flexible Barrier Materials – ASTM F88-00**, v. 15.09. ASTM Standards on Disc. ASTM, Philadelphia, 2001. 6 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard test method for slow rate penetration resistance of flexible**

barrier films and laminates – ASTM F1306-90 (reapproved 1998). Philadelphia, v.15.09, 2001. 4 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard Test Method for Tear-Propagation Resistance (Trouser Tear) of Plastic Film and Thin Sheeting by a Single-Tear Method** – ASTM D1938-02. Philadelphia, 2002.

ANDERSON, R. B. **Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation**. Journal of American Chemistry Society, v.68, p.686-691, 1946.

ÂNGLES, M.N.; DUFRESNE, A. **Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites: Structural analysis**. Macromolecules, v. 33, n. 22, p. 8344-8353, 2000.

ANVISA, **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_78_amidos.htm

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of AOAC International**. 16.ed., v.2. Arlington:AOAC, 1995.

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. **Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharides composites**. Polymer, v.42, 2001. p.6565-6572.

AVÉROUS, L. BOQUILLON, N. **Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours**. Carbohydrate Polymers, v. 56, 2004. p. 111-122.

BARRETO, A.C.H.; ROSA, D.S.; FECHINE, P.B.A.; MAZZETTO, S.E. **Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites**. Composites: Part A, v.42, 2011. p.492–500.

BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M.N. **Fundamentos de tecnologia de alimentos**. Volume 3, ed. Atheneu. São Paulo, 1998.

BASTOS, D. C. **Estudo da redução da hidrofiliçidade de filmes biodegradáveis de amido de milho termoplástico com e sem reforço de fibra de bananeira através do tratamento por plasma de SF₆**. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Rio de Janeiro, 2010.

BERNAL, C.; COUTO, A.B.; BREVIGLIERI, S.T.; CAVALHEIRO, E.T.G. **Influência de alguns parametros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC**. Química Nova, v. 25, n. 5, 2002. p. 849-855.

BOOBIO, F. O; BOBBIO, P. A. Capítulo I: Carboidratos, In: **Introdução à Química de Alimentos**, Fundação Cargil, Ed. XV, 1985. p. 306.

BRAVO-OSUNA, I.; FERRERO, C.; JIMÉNEZ-CASTELLANOS, M. R. **Water sorption-desorption behaviour of methyl methacrylate-starch copolymers: Effect of hydrophobic graft and drying method**. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, n.59, 2005. p. 537-548.

BROWNING, B.L. **Methods of Wood Chemistry**, vol. II. Interscience/Wiley, New York, 1967.

BRUNAUER, S., EMMET, T.H., TELLER, F. **Adsorption of gases in multimolecular layers**. J.Am. Chem. Soc., Easton, PA: Mack Printing Company, v. 60, n. 2, 1938. p. 309-319.

BRUNAUER, S. **The adsorption of gases and vapors**. Physical adsorption Princeton, NJ: Princeton Univ. Press, 1945.

CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. **Woodflour as Reinforcement of polypropylene**. Materials research, v. 5, n. 4, 2002. p. 405-409.

CARR, L. G.; PARRA, D. F.; PONCE, P.; LUGÃO, A. B.; BUCHLER, P. M. **Influence of Fibers on the Mechanical Properties of Cassava Starch Foams**. J Polymer Environmental, v.14, 2006. p.179-183.

CARR, L. G. **Desenvolvimento de embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca.** Tese (doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Engenharia Química. São Paulo, 2007.

CASSIE, A.B.D; BAXTER, S. **Wettability of porous surfaces.** Trans. Faraday Soc., v.40, 1944. p.546- 551.

CASTELLÓ, M.L. **Estudo da glicerina por Análises Térmicas.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

CEPEA, **Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada.** Censo Anual da Fécula Mandioca. Disponível em: <http://www.noticiasagricolas.com.br/noticias.php?id=63745>

CHAND, N.; VERNA, S.; KHAZANCHI, A.C. **Journal of Therm. Anal.**, n.32, 1987. p. 595–599.

CHEN, C.; KUO, W.; LAI, L. **Water barrier and physical properties of starch/decolorized hsian-tsau leaf gum films: Impact of surfactant lamination.** Food Hydrocolloids v.24, 2010. p.200–207.

CHEN, C.H.; KOU, W.S.; LAI, L.S. **Effects of surfactants on water barrier and physical properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsau leaf gum films.** Food Hydrocolloids, n. 23, v.3, 2009. p. 714–721.

CHEN, H.; ZHANF, F.; CHEN, T.; XU, S.; EVANS, D.G.; DUAN, X. **Comparative analysis of the dynamic contact angles for two types of super hydrophobic layered double hydroxide film surfaces.** Chemical Engineering Science, v. 64, 2009. p.2957 – 2962.

CHO, S.; ULLSTEN, H.; GÄLLSTEDT, M.; HEDENQVIST, M. S. **Heat-Sealing Properties of Compression-Molded Wheat Gluten Films.** Journal of Biobased Materials and Bioenergy, v.1, 2007. p.56–63.

CORDOBA, A.Y.M. **Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável.** Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2011.

COUPLAND, J. N. SHAW, N. B. MONAHAN, F. J. O'RIORDAN, E. D. O'SULLIVAN, M. **Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films.** Journal of Food Engineering, v. 43, 2000. p. 25-30.

COVA, A.; SANDOVAL, A.; BALSAMO, V.; MÜLLER, A.J. **The effect of hydrophobic modifications on the adsorption isotherms of cassava starch.** Carbohydrate Polymers, n.81, 2010. p. 660–667.

CUQ, B., GONTARD, N., AYMARD, C., GUILBERT, S. **Relative humidity and temperature effects on mechanical and water vapor barrier properties of myofibrillar protein-based films.** Polymer Gels and Networks, v. 5, n.1, 1997. p. 1-15.

CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M.; **Thermoplastic starchcellulosic fiber composites: Preliminary results.** Carbohydrate Polymer, v.45, 2001. p. 183-188.

DAVAÇO, T. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes à base de gelatina, triacetina, ácido esteárico ou ácido capróico e surfactantes.** Tese (Mestrado em Alimentos e Nutrição) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. **Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas.** Ciência Rural, Santa Maria, v.39, n.3, outubro 2008. p.945-954.

DIAS, A. B. **Desenvolvimento e Caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico (CTC). Florianópolis, 2008.

DIAS, A. B.; MÜLLER, C. M.O.; LAROTONDA, F.D.S.; LAURINDO, J. B. **Mechanical and barrier properties of composite films based on rice flour and cellulose fibers**. Food Science and Technology, v.44, julho 2010. p.535-542.

DIGABEL, F.L.; AVÉROUS, L. **Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites**. Carbohydrate polymers, doi:10.1016/j.carbpol.2006.04.023, abril 2006.

DUFRESNE, A.; VIGNON, M. R. **Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils**. Macromolecules, v. 31, 1998. p. 2693 – 2696.

EDWARDS, D.A.; BRENNER, H.; WASAN, D. **Interfacial transport processes and rheology**. Butterworth-Heinemann (Reed Publishing Inc.), USA, 1991.

EMBRAPA, **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. Disponível em: <http://www.embrapa.gov.br/>

FAKHOURI, F. M.; FONTES, L. C. B.; GONÇALVES, P. V. M.; MILANEZ, C. R.; STEEL, C. J.; COLLARES-QUEIROZ, F. P. **Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson**. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, v. 27, abr.-jun. 2007. p.369-375.

FEIRA, J. M. C. **Obtenção de polieletrólito a partir da modificação química de amido de mandioca**. Dissertação (mestrado), programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - UFRGS, Porto Alegre, 2010.

FERREIRA, V.L.P. **Princípios e aplicações da colorimetria em alimentos**. Campinas: Ital, Instruções Técnicas, n.19, 1981. 85p.

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**. Carbohydrate Polymer, v. 63, 2006. p. 400-407.

FREIRE, C. B. F. **Efeito da adição de *Bifidobacterium* Bb-12 e/ou do emprego da acidificação direta sobre as propriedades de queijo minas frescal.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos. Florianópolis, maio de 2009.

FRIEDMAN, W.F.; KIPNEES, J.J. **Distribution packaging.** Florida: Robert E. Krieger Publishing Co., 1977, p.545.

GARCÍA, E.E.C.; PADULA, M.; SARANTÓPOULOS, C.I.G.L. **Embalagens plásticas: propriedades de barreira.** Campinas: ITAL, 1989. 42 p.

GARCÍA, N. L.; FAMÁ, L.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; GOYANES, S. **A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches.** Food Research International, n.42, 2009. p. 976–982.

GARDINI, D.; DELUCA, M.; NAGLIATI, M.; GALASSI, C. **Flow properties of PLZTN aqueous suspensions for tape casting.** *Ceram. Int.* 36:5, 2010. p.1687 -1696.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. **Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films.** Innovative Food Science and Emerging Technologies v.11, junho 2010. p. 697–702.

GODBILLOT, L.; DOLE, P.; JOLY, C.; ROGE, B.; MATHLOUTHI, M. **Analysis of water binding in starch plasticized films.** Food Chemistry, Whiteknights, n. 3, v. 96, 2006. p.380-386.

GUIMARÃES, J.L.; WYPYCH, F.; SAUL, C.K.; RAMOS, L.P.; SATYANARAYANA, K.G. **Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil.** Carbohydrate Polymers, v. 80, novembro 2009. p. 130–138.

HABLOT, E.; MATADI, R.; AHZI, S.; AVÉROUS, L. **Renewable biocomposites of dimer fatty acid-based polyamides with cellulose fibres: Thermal, physical and mechanical properties**. *Composites Science and Technology*, v.70, dezembro 2009. p.504–509.

HOTZA, D. **Artigo de revisão: Colagem de folhas cerâmicas**. *SciELO*, v. 43, 1997. p. 283-284.

HOWATT, G. N. **Method of Producing High Dielectric, High Insulation Ceramic Plates**. U. S. Patent 2.582.993, 1952.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz – Métodos Físico-Químicos para análise de alimentos**. São Paulo, Brasil, 4ª Ed., 2004.

IONASHIRO, M.A.; GIOLITO, I. **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica**. *Cerâmica*, São Paulo, v.26, n.121, 1980. p.17-24.

JAGADISH, R.S.; RAJ, B. **Properties and sorption studies of polyethylene oxide starch blended films**. *Food Hydrocolloids*, n. 25, 2011. p. 1572-1580.

JANSSON, A.; THUVANDER, F. **Influence of thickness on the mechanical properties for starch films**. *Carbohydrate Polymers* v.56, maio 2004. p.499–503.

JOHN, M.J. e THOMAS, S. **Biofibres and biocomposites**. *Carbohydrate Polymers*, v.71, 2008. p.343–364.

JUDICE, J. C. G. **Método sistemático para o desenvolvimento da embalagem saco de papel multifolhado para produtos em pó ou granulado**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos. São Caetano do Sul, 2006.

JUNIOR, W.E.F. **Carboidratos: Estrutura, Propriedades e Funções**. *Química Nova na Escola*, n. 29, 2008.

- KESTER, J.J.; FENNEMA, O. **Edible films and coatings: a review.** *Food Technol.*, v.40, n°12, 1986. p.47-59.
- KIM, S. J.; USTUNOL, Z. **Thermal properties, heat sealability and seal attributes of whey protein isolate/lipid emulsion edible films.** *Journal of Food Science*, v. 66(7), 2001. p. 985-990.
- KROTCHA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPERO-CARRIEDO, M. O. In: **Edible Coating and Films to Improve Food Quality.** Ed. Technomic Publishing Company, Inc. USA., 10^a ed., 1994. 379p.
- LABUZA, T. P.; BALL, L. N. **Moisture Sorption: Practical aspects of isotherm measurement and use.** 2^a ed., American Association of Cereal Chemists (AACC) Press, 2000. 123 p.
- LAFARGUE, D., LOURDIN, D., DOUBLIER, J. **Film-forming properties of a modified starch/j-carrageenan mixture in relation to its rheological behaviour.** *Carbohydrate Polymers* v.70, 2007. p. 101–111.
- LAROTONDA, F. D. S.; MATSUI, K. N.; SOBRAL, P.J.A.; LAURINDO, J. B. **Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate.** *Journal of Food Engineering*, v. 71, n. 4, 2005. p. 394-402.
- LEWIS, M.J. **Propiedades físicas de los alimentos y de los sistemas de procesado.** Zaragoza: Acribia, S.A., 1993. 494 p.
- LI, Y.; MAI, Y.; YE, L. **Sisal fibers and its composites: a review of recent developments.** *Composites Science and Technology*, v. 60, 2000. p. 2037-2055.
- LIU, H., XIE, F., YU, L., CHEN, L., LI, L. **Thermal processing of starch-based polymers.** *Progress in Polymer Science*, v. 34 (12), 2009. p. 1348-1368.

LÓPEZ, O. V.; LECOT, C. J.; ZARITZKY, N. E.; GARCÍA, M. A. **Biodegradable packages development from starch based heat sealable films.** Journal of Food Engineering, 2011.

LU, Y.; W. LIHUI; CAO, X. **Morphological, Thermal and Mechanical Properties of Ramie Crystallites – Reinforced Plasticized Starch Biocomposites.** Carbohydrate Polymers, v. 63, 2006. p. 198-204.

MA, X.; YU, J.; KENNEDY, J.F. **Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites.** Carbohydrate Polymers, v.62, 2005. p.19–24.

MACKENZIE, R. C. **Termochimical Acta**, v. 1, 1979. 28 p.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V.E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. **Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films.** Carbohydrate Polymers, v.56, março 2004. p. 129–135.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V.E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. **Mechanical and thermal properties of yam starch films.** Food Hydrocolloids, v.19, 2005. p.157–164.

MALI, S.; DEBIAGI, F.; GROSSMANN, M. V.E.; YAMASHITA, F. **Starch, sugarcane bagasse fibre, and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: A mixture design approach.** Industrial Crops and Products v.32, maio 2010. p. 353–359.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia.** Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo, SP, 1991.

MARTIN, A.R.; MARTINS, M.A.; SILVA, O.R.R.F.; MATTOSO, L.H.C. **Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents.** Thermochemica Acta, n. 506, 2010. p.14–19.

MARTINS, R.N. **Influência de recobrimentos de carbono no processo de deposição de parafinas**. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Rio de Janeiro, 2005.

MATTOSO, L. H. C.; PEREIRA, N.; SOUZA, M. L.; AGNELLI, J. A. M. **Utilização de fibras vegetais para reforço de plásticos**. Boletim Embrapa, ISSN 1413-8244, 1996. 4 p.

MILTZ, J. **Food packaging**. In: HELDMAN, D.R.; LUND, D.B. Handbook of food engineering. New York: Marcel Dekker INC., 1992. p.667-718.

MORAES, Á. G. O. **Estudo do íon boroidreto como agente protetor de fibras de sisal no tratamento em meio alcalino**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MORAES, J. O.; ROMERA, C.O.; LAURINDO, J.B. **Selagem de filmes biodegradáveis de amido-fibras de celulose**. Jornada Agrobioenvases, Buenos Aires, Argentina, 2010.

MORAES, J. O. **Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico (CTC). Florianópolis, 2009.

MÜLLER, C. M. O. **Estudo dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose**. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Londrina (UEL), Londrina, 2007.

MÜLLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. **Evaluation of effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach**. Carbohydrate Polymer, v. 72, n. 1, 2008. p. 82-87.

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 Hydrocolloids, v.23, n.5, 2009. p. 1328-1333.

OLIVEIRA, L.M.; ALVES, R.M.V.; SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; PADULA, M.; GARCIA, E.E.C.; COLTRO, L. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis.** Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem/ITAL, 1996. 219 p.

PARK, K.J.; BIN, A.; BROD, F.P.R. **Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra Bartlett (*Pyrus sp.*) com e sem desidratação osmótica.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v.1, n. 21, 2001. p.73-77.

PARKS JR., J. L. **Manufacture of Ceramics.** U. S. Patent 2.966.719, 1961.

PERDOMO, J.; COVA, A.; SANDOVAL, A.J.; GARCÍA, L.; LAREDO, E.; MÜLLER, A.J. **Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch.** Carbohydrate Polymers, n.76, 2009. p. 305–313.

PEREIRA, A.L.S. **Extração de nanocelulose de fibras vegetais.** Monografia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

PONGPRAYOON, T.; YANUMET, N.; SANGTHONG, S. **Surface behavior and film formation analysis of sisal fiber coated by poly(methyl methacrylate) ultrathin film.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 320, 2008. p. 130–137.

RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros.** São Paulo: Artliber Editora, 2000.

RIGO, L.N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões URI, Erechim, 2006.

RIVERO, S.; GARCÍA, M.A.; PINOTTI, A. **Correlations between structural, barrier, thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films.** Innovative Food Science and Emerging Technologies, v.11, p. 369–375, 2010.

ROCHA, G.O. **Obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de misturas de amido de mandioca e extrato protéico de soja.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica - RJ, 2009.

ROHR, T.G. **Estudo reológico da mistura carboximetilcelulose/amido e sua utilização como veículo de inoculação bacteriano.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2007.

RYAN, T. **Estatística moderna para engenharia.** Editora Campus, ed. 1, 2009

SALIBA, E.O.S.; RODRIGUEZ, N.M.; MORAIS, S.A.L.; PILÓ-VELOSO, D. **Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química.** Cienc. Rural, v.31, n.5, Santa Maria, 2001.

SANGTHONG, S.; PONGPRAYOON, T.; YANUMET, N. **Mechanical property improvement of unsaturated polyester composite reinforced with admicellar-treated sisal fibers.** Composites: Part A, v.40, 2009. p. 687–694.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens flexíveis – principais polímeros e avaliação de propriedades.** Campinas, CETEA/ITAL, 2002.

SCHLEMMER, D. **Preparação, caracterização e degradação de blendas de poliestireno e amido termoplástico usando glicerol e óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*) como plastificantes.** Dissertação (mestrado), programa de pós-graduação em Química - UNB, Brasília, 2007.

SCHMIDT, V. C. R. **Desenvolvimento de bandejas biodegradáveis a partir da fécula de mandioca, calcário e fibra de celulose.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico (CTC). Florianópolis, fevereiro de 2006.

SHAFIZADEH, F.; BRADBURY, A.G.W. **Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures.** Journal of Applied Polymer Science, n. 23, 1979. p. 1431-1442.

SILVA, E.C.; PAOLA, M.V.R.V.; MATOS, J.R. **Análise térmica aplicada à cosmetologia.** Revista Brasileira Ciência Farmacêuticas, v.43, n.3 São Paulo, Jul/Set. 2007.

SILVA, W.A.; PEREIRA, J.; CARVALHO, C.W.P.; FERRUA, F.Q. **Determinação da cor, imagem superficial topográfica e ângulo de contato de biofilmes de diferentes fontes de amido.** Ciênc. agrotec., Lavras, v. 31, n. 1, 2007. p. 154-163.

SOBRAL, P.J.A. **Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura.** Ciência & Engenharia, v.8, n.1, 1999. p.60-67.

SOBRAL, P. J. A. **Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre as suas propriedades funcionais.** Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 35, 2000. p.1-14.

SOBRAL, P.J.A; MENEGALLI, F.C.; HUBINGER, M.D.; ROQUES, M.A. **Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films.** Food Hydrocolloids, v.15, 2001. p.423-432.

STEFFE, J. F. **Viscoelasticity.** In: Rheological Methods in Food Processing Engineering, Freeman Press, 1992. p. 294-348.

TAPPI. **Solvent Extractives of Wood and Pulp.** T 204 cm-97. TAPPI Test Methods 2000-2001. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Atlanta, USA.

TAPPI. **Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp**. T 222 om-98. TAPPI Test Methods 2000-2001. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Atlanta, USA.

TÁPIA-BLÁCIDO, D.; SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. **Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*)**. Journal of Food Engineering, v.67, maio 2004. p. 215–223.

TEIXEIRA, D. E.; COSTA, A. F.; SANTANA, M. A. S. **Aglomerados de bagaço de cana-de-açúcar: resistência natural ao ataque de fungos apodrecedores**. Scientia Forestalis, n. 52, dez. 1997. p. 29-34.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno**. *Quim. Nova*, v. 24, n. 6, 2001. p. 808-818.

TONELI, J. T. C. L.; MURR, F. E. X.; PARK, K. J. **Estudo da reologia de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos**. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, Especial, v.7, n.2, 2005. p.181-204. ISSN 1517-8595. Disponível em: <http://www.deag.ufcg.edu.br/rbpa/rev72/Art720.pdf>

ULMAN, A. **An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly**. Corporate Research Laboratories, Rochester, New York, 1991. p. 48-58.

VICENTINI, N.M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas UNESP, São Paulo, 2003.

WENDLANDT, W.W. **Thermal analysis**. Chemical analysis, v.19, 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. p.1.

WILHELM, H.M.; SIERAKOWSKIA, M.R.; SOUZAB, G.P.; WYPYCHC, F. **Starch films reinforced with mineral clay**. Carbohydrate Polymers, v. 52, 2003. p. 101–110.

WOLLERDORFER, M. BADER, H. **Influence of natural fibers on the mechanical properties of biodegradable polymers.** Industrial Crops and Products, v. 8, 1998. p. 105-112.

YOSHIGA, A.; TOFFOLI, S. M.; WIEBECK, H. **Estudo do Composto PVC Reciclado/CaCO₃ em Pastas Vinílicas.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 14, n° 3, 2004. p. 134-141.

ZHANG, Y.; THOMPSON, M.; LIU, Q. **The effect of pea fiber and potato pulp on thermal property, surface tension, and hydrophilicity of extruded starch thermoplastics.** Carbohydrate Polymers, n.86, 2011. p. 700– 707.