

FILMES BIODEGRADÁVEIS COM ALTO TEOR DE AMIDO PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO: COEFICIENTES DE SOLUBILIDADE E DE DIFUSÃO EFETIVO E PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA

Daryne L. M. G. da Costa¹, Fábio Yamashita^{2*}, Maria V. E. Grossmann², Farayde M. Fakhouri³, Monica R. S. Scapim⁴

¹ Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Mato Grosso – IFMT, Campus Bela Vista, Cuiabá-MT

^{2*} Universidade Estadual de Londrina – UEL – Londrina-PR – fabioy@uel.br

³ Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – Campinas-SP

⁴ Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Campo Mourão, Campo Mourão-PR

O grande volume de plástico descartado atualmente tem causado problemas sanitários e ambientais. Investigações têm sido feitas sobre a produção de filmes plásticos a partir de polímeros de fontes renováveis, como o amido de mandioca, que é abundante e de baixo custo no Brasil. Este trabalho teve como objetivo a caracterização quanto às propriedades de sorção de água de filmes biodegradáveis com alto teor de amido de mandioca termoplástico e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), produzidos por extrusão. Foram determinadas a permeabilidade ao vapor de água dos filmes, isotermas de sorção de água e os coeficientes de solubilidade (β) e de difusão efetivo (D^w) de água. As propriedades de sorção de água de filmes de blendas de ATp/PBAT com alto teor de amido são afetadas pela umidade relativa do ar e pelo teor de amido dos filmes.

Palavras-chave: biopolímeros; amido de mandioca; isotermas, Ecoflex.

Biodegradable films with high starch content made by blown extrusion: solubility and effective diffusion coefficients and water vapor permeability

The high volume of plastics discarded nowadays has caused sanitary and environmental issues. Investigations have been made on the plastic film production with polymers from renewable resources, as cassava starch, which is abundant and has low-cost in Brazil. The objective of this work was to characterize biodegradable films of high thermoplastic cassava starch (ATp) content and poly(butylene adipate co-terephthalate) (PBAT), made by blown extrusion, about their water sorption properties. In this regard, water vapor permeability and dimensional changes tests were made during films conditioning, the kinetics and isotherms were constructed and analyzed and the solubility (β) and effective diffusion (D^w) coefficients were determined. It can be concluded from the results that water sorption properties of films of ATp/PBAT blends are affected by air relative humidity and by the starch content of the films.

Keywords: biopolymers, cassava starch, permeability, isotherms; water sorption kinetics.

Introdução

O amido é um polímero natural renovável, também denominado biopolímero, de fácil decomposição, abundante e de baixo custo, mas a sua utilização como único polímero para produção de filmes biodegradáveis não é viável, pois vários estudos demonstram que esses filmes apresentam baixa resistência mecânica e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) é dependente da umidade relativa (Bastioli, 2001; Chang e El-Dash, 2003; Dufresne e Vignon, 1998; Costa, 2008). Uma opção é a blenda do amido com polímeros biodegradáveis comerciais, como poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), para reduzir a dependência da PVA com a umidade relativa e melhorar as propriedades mecânicas dos filmes. Além disso, o processo de produção destes filmes mistos utilizaria os mesmos equipamentos empregados na produção de filmes plásticos convencionais e o custo do amido é bem inferior a dos polímeros biodegradáveis comerciais. De

acordo com Müller, Yamashita e Laurindo (2008) a PVA é controlada pelos coeficientes de solubilidade (β) e de difusividade (D^w) dos filmes, baseado no modelo proposto por Larotonda et al (2005). O objetivo do trabalho foi estudar a influência da umidade relativa sobre a PVA de filmes de blendas com alto teor de amido e PBAT, produzidos por extrusão, através da determinação dos coeficientes de solubilidade (β) e de difusividade (D^w).

Experimental

Material

Amido de mandioca fornecido pela Indemil (Brasil), plastificante glicerol (Synth P.A.) e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), copoliéster produzido pela BASF (Alemanha) com nome comercial de Ecoflex[®] S BX 7025.

Produção dos Filmes

Os filmes foram produzidos por extrusão conforme descrito por Costa (2008). Os filmes foram produzidos por extrusão, com uma extrusora de laboratório marca BGM modelo EL-25. Em uma primeira etapa, foi produzido o amido termoplástico (ATp). Foram utilizados 20g de glicerol para cada 100g de amido. Essa mistura foi extrusada e peletizada. O perfil de temperatura utilizado foi 120/130/125/115°C e a velocidade da rosca 30 rpm. Os pellets de ATp e PBAT foram então misturados nas proporções 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50. Os pellets foram extrusados novamente para formação de filme pela técnica de balão utilizando-se o perfil de temperatura 120/120/115/120/130°C e velocidade de 30 rpm.

Permeabilidade ao vapor de água

Foi determinada segundo método da ASTM E-96-95 (1995) com modificações. Foram utilizados três gradientes de umidade relativa de equilíbrio, (0-33%), (33-64%) e (64-97%).

Isotermas de sorção

Amostras de 20x20 mm foram desidratadas por 3 semanas em dessecador contendo CaCl₂ anidro e condicionadas a 25°C em potes herméticos contendo diferentes soluções saturadas de sais: LiCl (11,3% URE); MgCl₂ (32,8% URE); Mg(NO₃)₂ (52,9% URE); NaCl (75,3% URE); BaCl₂ (90,2% URE) e K₂SO₄ (97% URE). As amostras foram pesadas até atingirem o equilíbrio e tiveram sua umidade absoluta determinada gravimetricamente, utilizando-se secagem em estufa a 105°C por 24h. As isotermas foram obtidas pela plotagem dos dados de umidade atingida pelas amostras no

equilíbrio *versus* a URE. Foi utilizado o modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) (Eq. 1) para ajuste dos dados. O ensaio foi feito em triplicata para cada formulação.

$$X_w = \frac{C.k.m_0.a_w}{[(1-k.a_w).(1-k.a_w + C.k.a_w)]} \quad (1)$$

onde X_w é a umidade de equilíbrio (g água/ g de massa seca), a_w a atividade de água (URE/100), m_0 o teor de água na monocamada, C a constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção na primeira camada e k é o calor de sorção das multicamadas.

Determinação do coeficiente de solubilidade

Utilizando a metodologia proposta por Larotonda *et al* (2005) foi calculado o coeficiente de solubilidade (β) dos filmes (g água/g sólido seco.Pa) como sendo igual a primeira derivada do modelo de GAB (Eq. 1) e dividida pela pressão de vapor da água (p_s) na temperatura que a isoterma foi determinada (Equação 2).

$$\beta = \frac{C k m_0}{p_s} \left[\frac{1}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)} - \frac{a_w}{[(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)]^2} [-k(1 - k a_w + C k a_w) + (1 - k a_w)(-k + C k)] \right] \quad (2)$$

A atividade de água (a_w) adotada para os cálculos do coeficiente de solubilidade da água foi equivalente à a_w na URE média do gradiente utilizado na obtenção da PVA.

Determinação do coeficiente de difusão efetivo (D^w)

O coeficiente de difusão efetivo (D^w) foi determinado a partir dos valores de PVA, β e da densidade dos filmes (ρ) pela fórmula que segue (Eq. 3).

$$PVA = \rho.D^w .\beta \quad (3)$$

Para determinação da densidade, 3 amostras de cada filme, de aproximadamente 20x20 mm, foram desidratadas em dessecador contendo $CaCl_2$ anidro por 3 semanas, pesadas e tiveram espessura e área medidas.

Resultados e Discussão

Isotermas de sorção de água

A umidade do filme de PBAT manteve-se constante até a URE de 75%, sofrendo um pequeno acréscimo até atingir $1,16.10^{-2}$ g de água/g de sólidos (Fig. 1). O filme de ATp apresentou comportamento similar ao de filmes de amido de mandioca preparados por *casting* (Mali *et al.*,

2005), contendo a mesma proporção de amido e glicerol, onde as umidades dos filmes sob URE de 75 e 90% foram iguais a 0,2 e 0,4 g de água/g de sólidos, enquanto que os valores obtidos no presente trabalho foram 0,23 e 0,47 g de água/g de sólidos.

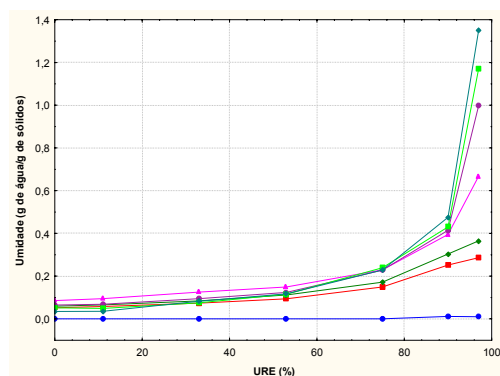


Figura 1. Isotermas de sorção de água dos filmes a 25°C. ● PBAT; ■ ATp:PBAT (50:50); ◆ ATp:PBAT (60:40); ▲ ATp:PBAT (70:30); ● ATp:PBAT (80:20); ■ ATp:PBAT (90:10); ◆ ATp.

O comportamento do filme com 50% de ATp foi semelhante ao do filme contendo 30% de ATp de milho e 70% de PBAT produzido por Alves (2007). O filme com 50% de ATp apresentou umidade de 0,25g de água/g de sólidos, enquanto o filme de Alves (2007) apresentou 0,27g de água/g de sólidos, ambos sob URE de 90%. O filme de PBAT puro praticamente não sorveu água, apresentando apenas um pequeno ganho de umidade nas umidades relativas de 90 e 97%.

O incremento no ganho de umidade a partir da UR de 75% não foi proporcional ao teor de amido dos filmes, as isotermas dos filmes contendo 50 e 60% de ATp possuem menor inclinação. Esse fato pode ser explicado pelo fato da matriz rica em PBAT conter porções globulares de ATp não compatibilizado, que protegeria o ATp excedente do contato com a umidade.

De forma geral, até a URE de 75%, filmes contendo ATp não apresentaram grande variação na umidade. Acima de 75% URE ocorreu um salto no ganho de umidade e a hidrofobicidade foi maior quanto maior o teor de amido presente na amostra, pois a maior disponibilidade de água no ambiente de condicionamento facilitou a transferência de massa nos filmes.

Os parâmetros do modelo de GAB são mostrados na Tabela 1, sendo m_0 o teor de umidade da monocamada, C a constante relacionada ao calor de sorção da monocamada (constante de Guggenheim) e k a constante relacionada ao calor de sorção das multicamadas. Os dados experimentais foram ajustados de maneira satisfatória pelo modelo de GAB, conforme verificado em outros trabalhos com filmes de amido de mandioca ou blendas de amido/polímero sintético (Alves, 2007; Mali *et al.*, 2005; Müller, Yamashita e Laurindo, 2008; Sakanaka, 2007).

Os valores de umidade da monocamada calculados pelo modelo não estão correlacionados com o teor de amido, ou seja, não houve um aumento da monocamada com o aumento da

concentração de ATp, diferente dos valores de k, onde existe uma relação. Sendo esta uma constante relacionada ao comportamento de sorção das multicamadas, seus valores foram maiores para os filmes que sorveram mais água nas umidades relativas de 90 e 97%, que foram justamente os filmes com maior teor de ATp.

Tabela 1. Parâmetros do modelo de GAB ajustado às isotermas de sorção de água em filmes de ATp de mandioca e PBAT.

| Formulação | m_0 | C | k | r^2 |
|------------------|---------------|-----------------|---------------|-------|
| ATp:PBAT (50:50) | 0,060±(0,004) | 47±(47) | 0,824±(0,016) | 0,99 |
| ATp:PBAT (60:40) | 0,067±(0,004) | 49±(50) | 0,847±(0,013) | 0,99 |
| ATp:PBAT (70:30) | 0,073±(0,004) | 6.615±(536.775) | 0,917±(0,008) | 0,99 |
| ATp:PBAT (80:20) | 0,054±(0,007) | 2.319±(196.401) | 0,974±(0,008) | 0,98 |
| ATp:PBAT (90:10) | 0,052±(0,003) | 123±(725) | 0,985±(0,003) | 0,99 |
| ATp | 0,053±(0,006) | 31±(122) | 0,990±(0,004) | 0,99 |

m_0 , k e C – parâmetros do modelo de GAB, sendo m_0 dado em g de água/g de sólidos.

Permeabilidade ao vapor de água, coeficiente de solubilização e coeficiente de difusão

Os dados de permeabilidade ao vapor de água (PVA), coeficiente de solubilização (β) e coeficiente de difusão da água (D^w) dos filmes são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Permeabilidade ao vapor de água (PVA), coeficiente de solubilidade da água (β) e coeficiente de difusão da água (D^w) nos filmes preparados com diferentes teores de ATp.

| Formulação | Gradiente de URE | PVA ($\times 10^6$) (g/m.Pa.dia) | β ($\times 10^{-5}$) (g/g.Pa) | D^w ($\times 10^{-7}$) (m^2/dia) |
|------------------|------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--|
| PBAT | 0-33% | 2,45±(0,35) | --- | --- |
| | 33-64% | 3,73±(0,76) | --- | --- |
| | 64-97% | 2,25±(0,38) | --- | --- |
| ATp:PBAT (50:50) | 0-33% | 2,96±(0,11) | 3,44 | 0,96 |
| | 33-64% | 7,76±(0,31) | 4,51 | 1,92 |
| | 64-97% | 12,44±(0,84) | 13,81 | 1,01 |
| ATp:PBAT (60:40) | 0-33% | 2,66±(0,12) | 3,86 | 0,65 |
| | 33-64% | 8,58±(0,05) | 5,36 | 1,52 |
| | 64-97% | 12,07±(1,12) | 17,81 | 0,64 |
| ATp:PBAT (70:30) | 0-33% | 2,18±(0,04) | 2,93 | 0,68 |
| | 33-64% | 10,08±(1,98) | 6,85 | 1,35 |
| | 64-97% | 22,73±(3,49) | 30,81 | 0,67 |
| ATp:PBAT (80:20) | 0-33% | 1,45±(1,30) | 2,36 | 0,53 |
| | 33-64% | 10,80±(5,71) | 5,96 | 1,55 |
| | 64-97% | 17,52±(0,51) | 35,60 | 0,42 |
| ATp:PBAT (90:10) | 0-33% | 0,93±(0,03) | 2,34 | 0,31 |
| | 33-64% | 10,18±(3,09) | 5,91 | 1,36 |
| | 64-97% | 27,34±(1,70) | 37,58 | 0,57 |
| ATp | 0-33% | 8,43±(7,44) | 4,10 | 0,50 |
| | 33-64% | 12,31 | 6,49 | 1,12 |
| | 64-97% | 28,56±(3,66) | 40,87 | 0,17 |

O valor de PVA do PBAT não sofreu grandes alterações com os diferentes gradientes de URE e os valores ficaram próximos ao fornecido pela Basf no manual técnico do Ecoflex[®] (BASF, 2001), que foi $3,33 \cdot 10^{-6}$ g de água/m.Pa.dia, sob um gradiente de 0-85% de URE. A PVA do PBAT é alta em comparação a outros polímeros biodegradáveis como o PLA, cujo valor é $0,18 \cdot 10^{-6}$ g de água/m.Pa.dia (0-50% URE) e em comparação à PVA do polietileno de alta e baixa densidade, cujo valor é de $0,04 \cdot 10^{-6}$ g de água/m.Pa.dia (0-50% URE) (Petersen, Nielsen e Olsen, 2001).

Em relação ao filme de blenda de ATp de mandioca com PBSA contendo 70% de ATp (Sakanaka, 2007), o filme do presente trabalho apresentou-se mais hidrofílico, com uma umidade de 0,39 g de água/g de sólidos sob URE de 90%, enquanto que o do referido trabalho foi em torno de 0,00028g de água/g de sólidos, para a mesma URE.

Para as condições 0-33% e 33-64%, a não ser pelos filmes de ATp puro, os valores de PVA não sofreram grande variação com a mudança na concentração de ATp. Nas isotermas de sorção dos filmes contendo ATp, a capacidade de sorção de água dos filmes não é muito afetada em umidades relativas de equilíbrio inferiores a 75% e, a partir desse valor, devido à maior disponibilidade de água, a transferência de massa é facilitada, e quanto maior o teor de amido, maior a quantidade de água sorvida e, conseqüentemente, permeada. Dessa forma, no gradiente 64-97% os valores de PVA foram afetados pela concentração de amido.

Conclusões

As propriedades de sorção de água de filmes de blendas de ATp/PBAT com alto teor de amido são afetadas pela umidade relativa. Quanto maiores a umidade relativa e o teor de amido dos filmes, maior sua capacidade de sorção de água. A permeabilidade ao vapor de água e o coeficiente de solubilidade de água (β) desses filmes também aumentaram com o aumento da umidade relativa, ao contrário do coeficiente de difusão de água (D^w) que não se correlacionou com o aumento da umidade relativa.

Agradecimentos

À BASF e a Indemil pelo fornecimento das matérias-primas. À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro e bolsas de estudo.

Referências Bibliográficas

1. G. Davis; J. H. Song. *Industrial crops and products*, 2006, 23, 147.
2. C. Bastioli. *Starch/Stärke*, 2001, 53, 351.
3. Y. K. Chang; A. A. El-Dash. *Brazilian J. of Chem. Eng.*, 2003, 20.
4. A. Dufresne; M. R. Vignon. *Macromolecules*, 1998, 31, 1693.

5. M. A. Bertuzzi; E. F. Castro Vidaurre; M. Armada; J. C. Gottifredi. *J. of Food Eng.*, 2007, 80, 972.
6. C. M. O. Müller; F. Yamashita; J. B. Laurindo. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 72, 82.
7. D. L. M. G. Costa, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, 2008.
8. ASTM - American Society for Testing and Materials. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Material – E-96-95, Philadelphia: ASTM, 1995.
9. F. D. S. Larotonda; K. N. Matsui; P. J. A. Sobral; J. B. Laurindo. *J. of Food Eng.*, 2005, 71, 394.
10. B. P. N. Singh; S. P. Kulshrestha. *J. of Food Science*, 1987, 52, 1538.
11. S. Mali; L. S. Sakanaka; F. Yamashita; M. V. E. Grossmann. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 60, 283.
12. V. D. Alves, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Londrina, 2007.
13. L. S. Sakanaka, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Londrina, 2007.
14. P. A. Sopade; P. Y. Xun; P. J. Halley; M. Hardin. *J. Food Eng.* 2007, 78, 730.
15. BASF. Product Information Ecoflex F Bx 7011, 2001. Disponível Em: www.basf.de/ecoflex. Acesso em 23 Jan 2007.
16. K. Petersen; P. V. Nielsen; M. B. Olsen. *Starch/Stärke*, 2001, 53, 356.
17. M. Thuwall; V. Kuthanová; A. Boldizar; M. Rigdahl. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 71, 583.