

Propriedades Físicas, Químicas e de Barreira em Filme Formados por Blenda de Celulose Bacteriana e Fécula de Batata

Denise M. Almeida, Adenise L. Woiciechowski, Gilvan Wosiacki

Programa de Pós-graduação em Processos Biotecnológicos da Universidade Federal do Paraná, UFPR

Rosilene A. Prestes

Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG

Luis A. Pinheiro

Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG

Resumo: A associação da celulose bacteriana com outros polímeros pode ser um método efetivo para aumentar suas características e estrutura, proporcionando novas aplicações industriais. O objetivo do trabalho foi verificar a influência da celulose bacteriana nas propriedades físicas, químicas e de barreira em filmes a partir de blendas de celulose bacteriana e fécula de batata. Os filmes foram produzidos segundo planejamento de mistura ternária, tendo como variáveis independentes a celulose bacteriana, fécula de batata e glicerol. Blendas com maiores concentrações de celulose bacteriana apresentaram aumento na espessura, gramatura, taxa de permeabilidade ao vapor de água e permeabilidade ao vapor de água e, redução da densidade, solubilidade, opacidade, índice de intumescimento em pH 1,8 e 8,0 (1, 10, 30 e 60 minuto). A microscopia eletrônica de varredura mostrou filmes com matriz coesa, porém irregular com presença de partículas insolúveis de celulose bacteriana. O filme de celulose bacteriana pura apresentou aumento na gramatura, opacidade, taxa de permeabilidade ao vapor de água e no intumescimento em pH 1,8 1 minuto e pH 8,0 1, 10, 30 e 60 minutos. A celulose bacteriana promoveu elevada capacidade de retenção, absorção e baixa desorção a água, proporcionando biofilmes com características de barreira à luz e manutenção da umidade.

Palavras-chave: *Filmes, celulose bacteriana, fécula de batata, propriedades químicas, física, barreira.*

Physical, Chemical and Barrier Properties in Films Made with Bacterial Cellulose and Potato Starch Blend

Abstract: The association of bacterial cellulose with other polymers can be an effective method for increasing its characteristics and structure, providing new industrial applications. The purpose of this paper was to verify the influence from bacterial cellulose in the physical, chemical and barrier properties in films of bacterial cellulose blends and potato starch. The films were made according to a ternary mix planning, with bacterial cellulose, potato starch and glycerol as independent variables. Blendas with higher concentrations of bacterial cellulose exhibited increase in thickness, weight, permeability rate of water steam and permeability to water steam and reduction of density, solubility, opacity, swelling index at pH 1.8 and 8.0 (1, 10, 30 and 60 minutes). The scanning electron microscopy showed films with cohesive matrix, but with irregular morphology, containing insoluble particles of bacterial cellulose. The pure bacterial cellulose film showed increased weight, opacity, permeability rate of water steam and at swelling at pH 1.8 at 1 minute and pH 8.0 at 1, 10, 30 and 60 minutes. The bacterial cellulose contributed to high capacity of retention, absorption and low water desorption, providing biofilms that acted as barrier for light and kept the humidity constant.

Keywords: *Films, bacterial cellulose, potato starch, chemical properties, physical, barrier.*

Introdução

Considerável interesse tem sido demonstrado no desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis devido ao seu potencial de aplicação nos setores alimentício, agrícola e pela questão da biodegradabilidade^[1]. Geralmente são elaborados a partir de proteínas, polissacarídeos, lipídeos e derivados^[2]. Vários polissacarídeos são empregados como bons formadores de filmes biodegradáveis, como quitosana, amidos, alginatos, pectinas, derivados da celulose^[3].

A celulose é o mais abundante biopolímero da natureza e de grande importância na economia global^[4,5]. Pesquisas têm sido desenvolvidas visando à produção de celulose de origem bacteriana devido à sua ampla aplicação^[6,7].

A fibra de celulose bacteriana, desprovida de lignina e hemicelulose, têm alta pureza química, cristalinidade (60-90%), força de tensão, elasticidade, durabilidade, biodegradabilidade, elevada capacidade de retenção e

absorção de água (99% de sua massa)^[4] devido ao diâmetro menor das microfibrilas, é inerte metabolicamente, além de não ser tóxica e alergênica^[6].

A eficiência funcional dos filmes biodegradáveis depende da composição, do processo de formação, de sua aplicação^[8]. Uma alternativa para melhorar as propriedades físicas é a preparação de blendas poliméricas, mediante o uso combinado de dois ou mais polímeros de alta massa molar em conjunto com um plastificante e um solvente^[3]. A mistura pode, em alguns casos, exibir propriedades superiores quando comparadas às propriedades de cada componente polimérico individualmente^[9], o que permite utilizar vantajosamente suas características funcionais como propriedades mecânicas (resistência e flexibilidade), propriedades ópticas (cor e opacidade), propriedades sensoriais, propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor de água, ao O₂ e CO₂) e solubilidade em água^[7].

A associação da celulose bacteriana com outros polímeros pode ser um método efetivo para aumentar suas características e estrutura, proporcionando novas aplicações industriais. Estudos recentes sobre o uso da celulose bacteriana na formação de compósitos pelo método de impregnação mostraram bom desempenho nas propriedades mecânicas dos filmes formados. Adição de *Aloe vera* no meio de cultivo durante a biossíntese da celulose bacteriana foi desenvolvido por Saibuatong e Phisalaphong^[10], promovendo reforço no biopolímero, com aumento significativo nas propriedades mecânicas de força, cristalinidade, capacidade de absorção de água e permeabilidade ao vapor de água. Produção de biocompósitos de nanofibrilas de celulose bacteriana e amido realizado por Wan et al.^[11] observaram eficiência nas propriedades de tensão, resistência a umidade e ao ataque de microrganismos. Celulose bacteriana como reforço em matriz de amido de milho termoplástico foi desenvolvido por Martins et al.^[12], e esta combinação exibiu melhores propriedades mecânicas quando comparadas com compósitos de celulose vegetal. Produção de nanocompósitos feitos com nanofibras de celulose bacteriana e resina acrílica foram realizadas por Yano et al.^[13], obtendo maior resistência a tensão.

Entretanto, até o momento não há informação sobre relatos de propriedades de barreira em compósitos de celulose bacteriana e amido, produzidos por método de mistura. Assim, o objetivo deste trabalho foi verificar a influência da celulose bacteriana nas propriedades físicas, químicas e de barreira em filmes a partir de blendas de celulose bacteriana e fécula de batata.

Materiais e Métodos

Materiais

Celulose bacteriana produzida por *Acetobacter xylinum* ATCC 23769 oriundo da Fundação André Tosello (Campinas-SP, Brasil), fécula de batata (Yoki) e glicerol P.A. (Merck) foram utilizados neste trabalho.

Produção de celulose bacteriana

A produção de celulose bacteriana foi desenvolvida em meio de cultivo com água de coco de fruta madura (300 mL) com adição de KH₂PO₄ – 5000 mg.L⁻¹;

FeSO₄ – 5 mg.L⁻¹ e NaH₂PO₄ – 300 mg.L⁻¹. Foi inoculado 0,093 g.L⁻¹ do microrganismo, *Acetobacter xylinum* (ATCC 23769) e incubados a temperatura de 30 °C ± 1 °C, mantidos sob condição estática, com tempo de fermentação de 168 horas.

Processamento de celulose bacteriana

A celulose bacteriana, produzida na superfície do meio de cultivo, foi retirada com auxílio de pinças e aquecida até a fervura por 10 minutos, para destruição do microrganismo. As películas foram submetidas a sucessivas lavagens com água deionizada, com posterior tratamento com NaOH 0,1 mol.L⁻¹ a 90 °C por 30 minutos^[14], e novamente lavadas com água deionizada. Após purificação, foi desidratada em estufa com circulação de ar (QUIMIS – modelo Q317B) a 50 °C ± 2 °C por 24 horas e triturada em moinho de bola (Modelo CT-241) por 40 minutos. Peneira de 150 mesh (1267,85 mm) (Bertel – modelo BT L021) foi utilizada para padronizar a granulometria da celulose.

Processamento de filme polimérico

Os filmes foram formulados utilizando planejamento experimental por Modelo de Mistura Ternária (Tabela 1), variando as concentrações de celulose bacteriana (BC), fécula de batata (FB) e glicerol (GL). A quantidade total de cada composição foi referente a 4 g e a água foi utilizada como solvente.

As soluções filmogênicas foram preparadas para 100 mL, com aquecimento gradual até 70 °C, sob agitação de 50 rotação por minuto (rpm), por 25 minutos. Os filmes foram confeccionados pela técnica de *casting*^[15], que consiste na desidratação de uma solução filmogênica aplicada sobre um suporte, em placa de vidro 200 × 200 × 30 mm recobertas com filme de policloreto de vinila (PVC). A secagem ocorreu em estufa com circulação de ar forçado (QUIMIS- modelo Q 317B) a 37 °C ± 2 °C por 24 horas. Os filmes foram mantidos em frascos hermético com umidade relativa (UR) de 58%, produzido com solução saturada de brometo de sódio NaBr (Vetec) e armazenados a 22 °C em estufa de DBO (Thelga-Modelo T34P) até a realização das análises.

Tabela 1. Planejamento experimental por modelo de mistura ternária para produção de filmes com celulose bacteriana, fécula de batata e glicerol.

Tratamentos	Componentes da Mistura (%)		
	Fécula de batata	Celulose bacteriana	Glicerol
1	50,00	37,50	12,50
2	62,50	25,00	12,50
3	75,00	12,50	12,50
4	87,50	0,00	12,50
5	47,25	35,25	17,50
6	59,00	23,50	17,50
7	70,75	11,75	17,50
8	82,50	00,00	17,50
9	00,00	100,0	00,00

Caracterização dos filmes

Os filmes foram caracterizados quanto a espessura, gramatura, densidade, opacidade, solubilidade, índice de intumescimento em pH 1,8 e 8,0, taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e permeabilidade ao vapor de água (PVA). Todos os tratamentos foram realizados em triplicata.

Densidade, espessura, gramatura e opacidade

A densidade, espessura e gramatura foram realizadas segundo Sarantópoulos et al.^[16]. Os corpos de prova foram previamente desidratados em estufa a $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2h, e colocados em dessecador para serem resfriados. A densidade foi determinada por meio da medição da espessura em cinco pontos do corpo de prova de 2 cm^2 . Os resultados foram expressos em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

A espessura foi obtida com micrômetro (Mitutoyo $\pm 0,001$) em cinco pontos de cada corpo de prova de 4 cm^2 e os resultados expresso em milímetros (mm). A gramatura foi determinada pela razão entre a massa pela área de 2 cm^2 do filme. Os resultados foram expressos em $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. A opacidade aparente dos filmes foi determinada em espectrofotômetro UV/Visível (Cintra 10 - Modelo Cintra Double Bean). Os corpos de prova foram cortados em retângulos e aderidos à parede interna da cubeta de quartzo (Biosystem – modelo Q 4). Nessas condições, foi medida a absorvância em 600 nm. Os resultados foram apresentados como a razão entre a absorvância e a espessura do filme (mm) ($\text{Abs}_{600\text{nm}}\text{ mm}^{-1}$)^[17].

Solubilidade e índice de intumescimento

A solubilidade em água foi determinada com corpos de prova de 2 cm^2 . A massa seca inicial foi obtida em balança analítica (Shimadzu AX 200) ($\pm 0,0001\text{ g}$), após secagem a $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas. Os corpos de prova foram imersos em recipiente contendo 50 mL de água destilada e colocados sob agitação de 50 rpm (Nova Ética-modelo114), durante 24h, em temperatura de ambiente. A suspensão resultante foi filtrada e o resíduo foi seco à temperatura de $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas. Após pesagem, foi determinada a quantidade de matéria seca não solubilizada. A solubilidade do filme foi expressa em porcentagem de massa solubilizada em relação à massa inicial^[18]. O índice de intumescimento em pH ácido (pH 1,8) e alcalino (pH 8,0) foi realizado com corpos de prova de 2 cm^2 ^[19]. A massa seca inicial foi obtida após secagem a $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas. Os corpos de prova foram imersos em solução com ácido clorídrico pH 1,8 e, solução com bicarbonato de sódio pH 8,0 por períodos de tempos de 1, 10, 30 e 60 minutos. Transcorridos os intervalos pré-determinados os corpos de prova foram removidos e o excesso de água foi absorvido em papel filtro, durante 1 minuto. Os filmes hidratados foram repesados. O índice de intumescimento (Ii) foi calculado conforme equação 1, e os resultados expressos em porcentagem (%).

$$Ii\% = \frac{mf - mi}{mi} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde, mf = massa final do filme hidratado; mi = massa inicial do filme seco.

Taxa de permeabilidade ao vapor de água e permeabilidade ao vapor de água

A taxa de permeabilidade ao vapor de água foi determinada por gravimetria pelo método padrão da norma ASTM E96-00^[16]. Os corpos de prova foram recortados em área de $0,0011\text{ m}^2$ e aplicados em cápsulas de alumínio contendo 5 g de CaCl_2 (anidro), dessecado em estufa a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24h, e vedados com silicone. As cápsulas foram acondicionadas em dessecadores contendo béquer com solução saturada de cloreto de sódio. Todo o conjunto foi colocado no interior de estufa de DBO a $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, proporcionando umidade relativa de 75%. A permeabilidade do filme foi calculada por meio de regressão linear entre o ganho de peso (g) e o tempo (h), para encontrar o coeficiente angular da reta que determina a quantidade de água adquirida pelo tempo (tg a). A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) do filme foi calculada pela Equação 2.

$$TPVA = \frac{tg\infty}{A} \quad (2)$$

Onde, TPVA expresso como $\text{g H}_2\text{O}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}$ e A, a área em (m^2).

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi calculada por meio da Equação 3.

$$PVA = \frac{100 \cdot TPVA \cdot e}{p \cdot UR e} \quad (3)$$

Onde, e consiste na espessura do filme (mm), p é a pressão de vapor de água pura na temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, expressa como mmHg e UR e a umidade relativa a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. A PVA é expressa como $\text{gH}_2\text{O}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}\cdot\text{mmHg}^{-1}$.

Análise estrutural dos filmes por microscopia eletrônica de varredura

Para análise microscópica, os filmes foram mantidos em dessecador com cloreto de cálcio anidro (CaCl_2) (Vetec) por 48 horas. Os corpos de prova foram metalizados com ouro usando IC-50 ION COATER, marca Shimadzu, por 10 minutos. As imagens foram obtidas por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura (Shimadzu - modelo SSX 550 SUPER SCAN).

Análise dos dados

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 95% de confiança.

Resultados e Discussão

A análise de variância foi significativa, ao nível de confiança de 95%, confirmada pelos valores de $p \leq 0,05$, para as propriedades densidade, espessura, gramatura, opacidade, solubilidade, índice de intumescimento pH 1,8 (10 e 60 minutos) e pH 8,0 (30 e 60 minutos) com coeficiente de determinação (R^2) de 0,97, 0,91, 0,97, 0,91, 0,95, respectivamente. Nas propriedades índice de intumescimento em pH 1,8 (1 e 30 minutos) e pH 8,0 (1 e 10 minutos), taxa de permeabilidade ao vapor de água e permeabilidade ao vapor de água foram encontradas coeficientes de determinação (R^2) $\leq 0,90$, que pode ser

atribuído a pequenas variações dos valores encontrados entre os tratamentos.

Densidade, espessura, gramatura e opacidade

Foram observadas diferenças significativas ($p \leq 0,05$) nos valores da densidade, espessura, gramatura e opacidade entre os tratamentos, confirmada pelo teste de Tukey (Tabela 2).

A maior densidade foi observada na composição de 87,5% de fécula de batata e 12,5% de glicerol. A presença da celulose bacteriana reduziu a densidade das blendas em 32,8%. Esse fato pode estar ligado à composição das fibras de celulose, de baixa massa molar, e, portanto, sua massa por unidade de volume é relativamente baixa. A densidade de um polímero está relacionada à composição química, a massa molar (moléculas individuais) e a forma como estão compactadas as moléculas (cristalinidade)^[16].

As composições com 50% de fécula de batata, 37,5% de celulose bacteriana e 12,5% de glicerol apresentaram maior espessura. A celulose bacteriana foi fator de contribuição no aumento da espessura (30%). O aumento do glicerol de 12,5% para 17,5% contribuiu na redução da espessura (12,8%), pois diminuiu a rigidez da estrutura do filme e possibilitou a mobilidade entre as cadeias poliméricas; outro fator está associado à redução da matéria seca nestes tratamentos.

Aumento na gramatura (4,5%) foi verificado em blendas com maior concentração de celulose bacteriana e 12,5% de glicerol. O acréscimo no teor de fécula de batata promoveu a redução da gramatura (4,3%) em filmes com 12,5% de glicerol. A gramatura de filmes, definidos como o peso de uma determinada área do material, está diretamente relacionada à resistência mecânica e de barreira dos filmes, sendo que maiores gramaturas oferecem maiores resistências mecânicas^[16]. A resistência mecânica é desejável em filmes, quando utilizado como embalagens em alimentos sensíveis a manipulação, podendo reduzir esses efeitos.

Valores baixos e altos na opacidade indicam filmes transparentes e opacos, respectivamente. A celulose bacteriana demonstrou ser fator de contribuição para opacidade dos filmes. Maior opacidade foi verificada

em filme formado por celulose bacteriana pura. Em filmes com composições de 62,5% de fécula de batata e 25% de celulose bacteriana e, 75% de fécula de batata e 12,5% celulose bacteriana, foram observadas opacidade elevada. Esta característica é consequência da morfologia ou estrutura química relacionada à massa molar dos componentes utilizados^[20]. A celulose bacteriana apresenta na sua estrutura fitas ultrafinas com comprimentos que variam de 1 a 9 mm e, formam uma densa estrutura reticulada que é estabilizada por extensas pontes de hidrogênio^[21] e altamente cristalinas (60 a 90%)^[4]. As regiões cristalinas refletem ou desviam o feixe de luz incidente, comprometendo a transmissão da luz, o que propicia maior opacidade em relação aos amidos gelatinizados (cristalinidade reduzida)^[16].

A opacidade pode variar em função do teor de amilose dos amidos, e suas moléculas em solução tendem a orientar-se paralelamente devido à linearidade, aproximando-se suficientemente para formarem pontes de hidrogênio entre hidroxilas de cadeias adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes^[22]. Durante o processo de gelatinização do amido ocorre mudança na coloração devido à perda da estrutura e cristalinidade dos grânulos de amido, tornando-se gel com certa opacidade. A baixa opacidade em biofilmes a base de amido foi verificada por Silva et al.^[23] e, em biofilme de proteínas por Miller e Krochta^[24].

Solubilidade e índice de intumescimento

Foram observadas diferenças significativas ($p \leq 0,05$) nos valores da solubilidade e índice de intumescimento entre os tratamentos, confirmadas pelo teste de Tukey.

Os filmes com ausência de celulose bacteriana foram verificados maiores solubilidades, tratamento 4 e 8, com 86,2% e 80,2%, respectivamente (Figura 1). Esta característica está relacionada com o aumento na quantidade de hidroxilas em matrizes poliméricas polares, e com a maior formação de pontes de hidrogênio com a água^[24], resultando filmes solúveis.

Nos filmes formados por blenda a celulose bacteriana reduziu a porcentagem da solubilidade (56%), devido sua

Tabela 2. Propriedades físicas e de barreira em filmes com féculas de batata, celulose bacteriana e glicerol e celulose bacteriana pura.

Tratamentos	Propriedades			
	Densidade (g.cm ⁻³)	Espessura (mm)	Gramatura (g.m ⁻²)	Opacidade (Abs600.mm ⁻¹)
1	0,96 ^c ± 0,036	0,078 ^a ± 0,002	92 ^a ± 0,050	7,86 ^e ± 0,100
2	1,03 ^c ± 0,019	0,063 ^c ± 0,001	80 ^{bc} ± 0,053	11,50 ^c ± 0,200
3	1,21 ^d ± 0,037	0,074 ^{ab} ± 0,001	91 ^a ± 0,033	11,42 ^d ± 0,100
4	1,43 ^{bc} ± 0,011	0,067 ^{bc} ± 0,000	88 ^{abc} ± 0,026	8,28 ^f ± 0,000
5	1,22 ^d ± 0,040	0,068 ^{bc} ± 0,000	78 ^{bc} ± 0,041	6,80 ^h ± 0,000
6	1,72 ^a ± 0,019	0,058 ^c ± 0,001	95 ^a ± 0,019	14,81 ^b ± 0,200
7	1,56 ^b ± 0,032	0,067 ^{bc} ± 0,001	94 ^a ± 0,049	8,50 ^e ± 0,100
8	1,43 ^{bc} ± 0,057	0,064 ^c ± 0,001	93 ^a ± 0,056	6,25 ⁱ ± 0,000
9	0,43 ^f ± 0,040	0,020 ^d ± 0,000	90 ^{ab} ± 0,015	23,75 ^a ± 0,000

Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo Teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade. São apresentados os valores médios das triplicatas e respectivo desvio padrão.

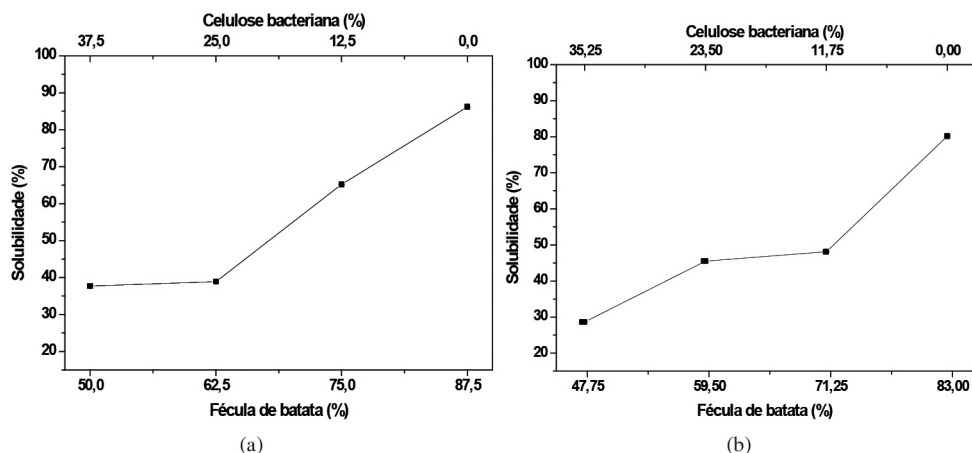


Figura 1. Influência da fécula de batata e da celulose bacteriana na Solubilidade: (a) 12,5% de Glicerol; (b) 17,5% de Glicerol.

característica insolúvel à água. Porém, estudos relatam solubilidade da celulose bacteriana quando tratados com NaOH 8,5 g.100 mL⁻¹ em temperatura de -5 °C, somente se o grau de polimerização não for maior que 400. Quando adicionado 1 g.100 mL⁻¹ de uréia, a solubilidade da celulose bacteriana aumenta desde que o grau de polimerização esteja abaixo de 560^[25].

A alta solubilidade é desejável em filmes biodegradáveis^[26] e quando utilizados em alimentos como cobertura, podem reduzir problemas de textura nestes alimentos. Entretanto, a baixa solubilidade pode ser requerida quando o objetivo é o aumento do teor de fibras, como o caso da celulose bacteriana incorporada ao alimento, sugerido por Jagannath et al.^[27], e para recobrir fármacos como quitosana e N-carboximetilquitosana em estudo desenvolvido por Lamin^[28], com intuito em manter a integridade e resistência à água nos fármacos.

Em filmes formados por blendas o índice de intumescimento foi significativamente afetado pela concentração de fécula de batata após 10 minutos, e a celulose bacteriana promoveu maior intumescimento no primeiro minuto, 231% e 116%, tanto em pH ácido quanto alcalino, respectivamente (Figura 2). A velocidade de difusão em polímeros depende do número de moléculas do permeante e do tamanho dos espaços vazios. Também estão relacionados ao volume livre (grau de espaço intersticial entre moléculas do polímero), à densidade e ao grau de compactação das cadeias^[16]. Amidos em geral apresentam maior densidade, grau de compactação e menores espaços vazios entre as cadeias^[29]. A fração de amilopectina é de aproximadamente 82% em fécula de batata^[30] e, isso confere alguma resistência à penetração da água, o que justifica o índice de intumescimento mais lento que a celulose bacteriana.

Com o aumento da concentração do glicerol nos filmes formados por blendas houve redução no índice de intumescimento tanto em pH 1,8 (37%, 70%, 60%, 67%) e pH 8,0 (17%, 54%, 52% e 60%) em todos os tempos analisados. O uso de plastificante como o glicerol, o qual possui caráter higroscópico, aumenta a afinidade e solubilidade dos filmes com a água^[31] e afeta diretamente

as propriedades frente aos vapores e solutos, pela redução das forças intermoleculares entre as cadeias dos polímeros que o compõem. Isso ocorre devido à maior disponibilidade de grupos hidroxilas na fécula de batata para a ligação com a água, já que o glicerol possui três hidroxilas, favorecendo essa interação com as moléculas de amilose e amilopectina.

O aumento na capacidade de absorção também foi verificado em filme de celulose bacteriana com quitosana, quando houve acréscimo na concentração de quitosana^[7]. Blendas de celulose bacteriana com gel de alginato resultaram na maior capacidade dos filmes em absorver água, relatados por Phisalaphong et al.^[32]. Filmes de celulose bacteriana suplementado com gel de *Aloe vera* até 30% proporcionaram aumento de 735% ou 1,5 vezes na absorção à água, comparado com celulose bacteriana sem tratamento, descrito por Saibuatong e Phisalaphong^[10]. Assim, o grau de intumescimento em filmes formados por blendas pode ser ampliado com a incorporação de um componente hidrofílico. No entanto, em pesquisa desenvolvida por Sokolnicki et al.^[33] sobre a permeabilidade da celulose bacteriana, foi verificado que o efeito do coeficiente de difusão das moléculas de vitamina B12, lisozima e albumina de soro bovino demonstram redução com o aumento da massa molar, devido à obstrução das fibras, sugerindo ligeiro retardo na transferência de substâncias pela membrana de celulose bacteriana. Essa característica também foi observada neste trabalho.

Taxa de permeabilidade ao vapor de água e permeabilidade ao vapor de água

A taxa de permeabilidade ao vapor de água não apresentou diferença significativa entre os tratamentos, porém, a permeabilidade ao vapor de água foi significativa e confirmada pelo teste de Tukey, ao nível de confiança de 95%.

Com acréscimo na concentração de celulose bacteriana houve elevação da taxa de permeabilidade ao vapor de água e permeabilidade ao vapor de água em

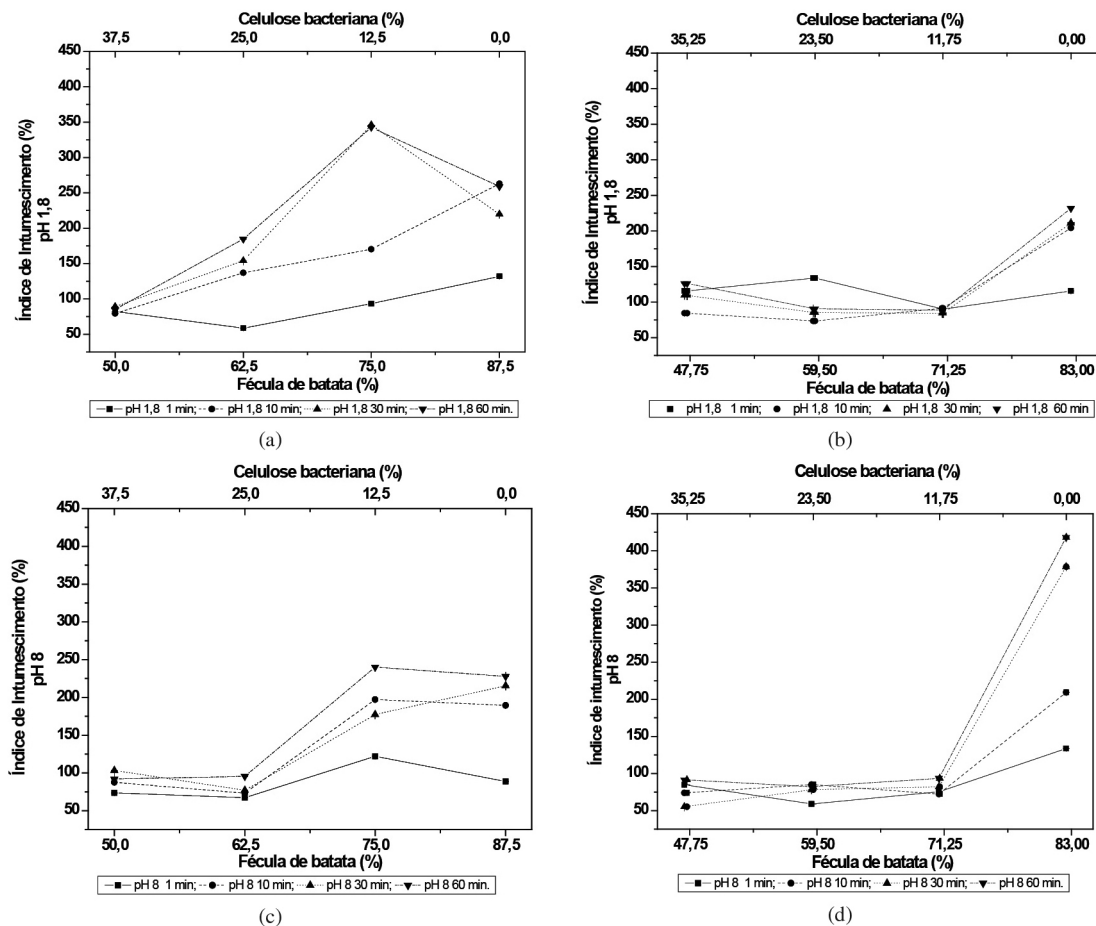


Figura 2. Influência da fécula de batata e da celulose bacteriana no índice de intumescimento: (a) pH 1,8-12,5% de glicerol; (b) pH 1,8-17,5% de glicerol; (c) pH 8,0-12,5% de glicerol; (d) pH 8,0-17,5% de glicerol.

16,6% e 26,3%, respectivamente, em filmes com 12,5% de glicerol (Figura 3a, c). Estes resultados podem estar relacionados às características da celulose bacteriana, com alta cristalinidade, devido ao diâmetro menor das suas microfibrilas, o que proporciona elevada capacidade de retenção e absorção de água e baixa capacidade de dessorção^[4-7,21]. Em filmes poliméricos a segunda etapa da permeabilidade está relacionada ao transporte do permeante através das regiões não-cristalinas dos polímeros ou por meio de espaços vazios formados pela movimentação da cadeia polimérica^[34]. Dessa forma, a celulose apresenta-se menos eficaz no processo da dessorção do permeante no lado oposto do filme.

Aumento na concentração da fécula de batata promoveu redução na taxa de permeabilidade ao vapor de água e permeabilidade ao vapor de água em 14,3% e 20,8%, respectivamente, em filmes com 12,5% de glicerol. Em trabalho desenvolvido por Yamashita et al.^[35] foi verificado menor taxa de permeabilidade ao vapor de água com acréscimo no teor de amido de mandioca, em filmes biodegradáveis para aplicação em frutas e hortaliças minimamente processadas. Filmes com baixa permeabilidade ao vapor de água podem ser indicados

para embalagem de alimentos com alta umidade, para evitar a desidratação da superfície, perda de peso, alterações físicas, químicas e organolépticas como em vegetais, carnes, queijos^[36].

No entanto, a interação da fécula de batata com a celulose bacteriana pode ter contribuído para a taxa de permeabilidade ao vapor de água (Figura 3a, b), quando aumentou a habilidade de hidratação do biofilme formado, e pelo grande número de hidroxilas livres que reforçam as interações com a água, favorecendo sua propagação e transmissão. Em filmes hidrofílicos, a taxa de permeabilidade ao vapor de água e permeabilidade ao vapor de água são diretamente proporcionais à espessura, como são reportados por Mali^[31].

Filme de celulose bacteriana pura

A celulose bacteriana pura, sem glicerol, demonstrou em relação aos filmes sem celulose, elevada opacidade (187%) e índice de intumescimento em pH alcalino, em todos os tempos 1, 10, 30 e 60 minutos, 206%, 38%, 32% e 14%, respectivamente. Em pH ácido houve redução no índice de intumescimento nos tempos de 10, 30 e 60 minutos em 24%, 27% e 26%, respectivamente.

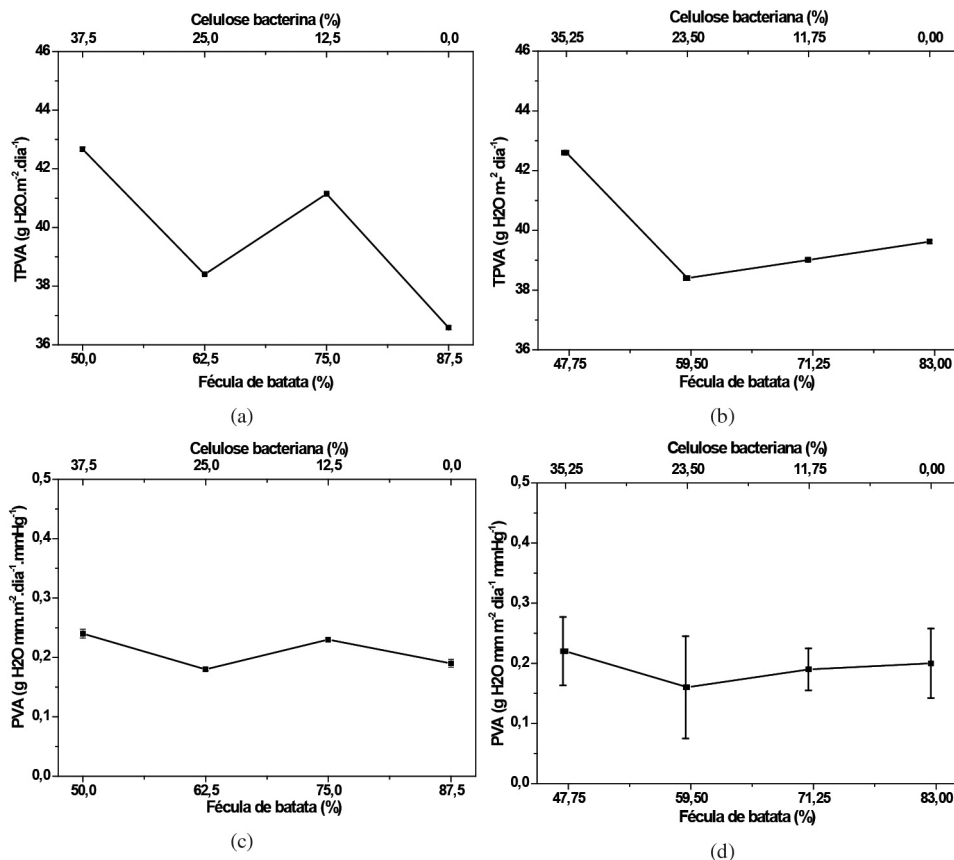


Figura 3. Influência da fécula de batata e da celulose bacteriana na taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e permeabilidade ao vapor de água (PVA): (a) TPVA-12,5% de glicerol; (b) TPVA - 17,5% de glicerol; (c) PVA-12,5% de glicerol; (d) PVA-17,5% de glicerol.

Apresentou baixa densidade (70%), espessura (67%), gramatura (3%), solubilidade (97%), taxa de permeabilidade ao vapor de água (3%) e permeabilidade ao vapor de água (70%), comparado aos tratamentos formados por blendas. Estes resultados estão relacionados às suas características estruturais como alta cristalinidade (acima de 60%), cadeias lineares, microfibrilas com diâmetro de 4 a 7 nm e grau de polimerização de 2.000 a 14.000 moléculas de glicose^[37].

Porém, quando associada à fécula de batata e ao glicerol apresentou aumento da espessura (6%), gramatura (19%), taxa de permeabilidade ao vapor de água (7%) e permeabilidade ao vapor de água (10%), e redução na densidade, solubilidade e índice de intumescimento em pH ácido e alcalino, comparado ao filme formado por celulose bacteriana pura. A fécula de batata e o glicerol são moléculas higroscópicas^[12] e com índice de cristalinidade menor que a celulose bacteriana^[11], o que pode ter conduzido ao aumento nas propriedades analisadas.

Análise estrutural dos filmes por microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta que permite a obtenção de informações estruturais das amostras como a homogeneidade ou a

presença de rupturas e falhas. A presença de falhas pode afetar as propriedades mecânicas do material.

As análises foram realizadas nas superfícies dos filmes e mostrou entre as blendas uma matriz coesa, porém, irregular com presença de partículas insolúveis, provavelmente causada pela presença da celulose bacteriana (Figura 4).

De acordo com as micrografias as fibras de celulose bacteriana ficaram cimentadas, formada pela mistura com a fécula de batata. Esse efeito foi relatado por Müller^[38] adicionando fibras de celulose em filme de amido de mandioca. Segundo Mali et al.^[39] a homogeneidade da matriz de um filme é um bom indicador da integridade de sua estrutura, bem como de suas propriedades mecânicas. Em trabalhos de Yang e Paulson^[15] com blendas, observaram irregularidades semelhantes quando foram adicionados ácidos graxos em filmes de gelatina e gelana, respectivamente. Segundo Tanada-Palmu et al.^[40] ao investigarem a morfologia dos filmes à base de derivados de celulose, observaram uma organização descontínua da matriz. Foi observado por Batista et al.^[30] em filmes de pectina adicionado de ácidos graxos uma matriz filmogênica irregular. Em blendas de celulose bacteriana com alginato foi verificada por Zhou et al.^[41] uma rede com muitos poros e partículas de alginato na superfície.

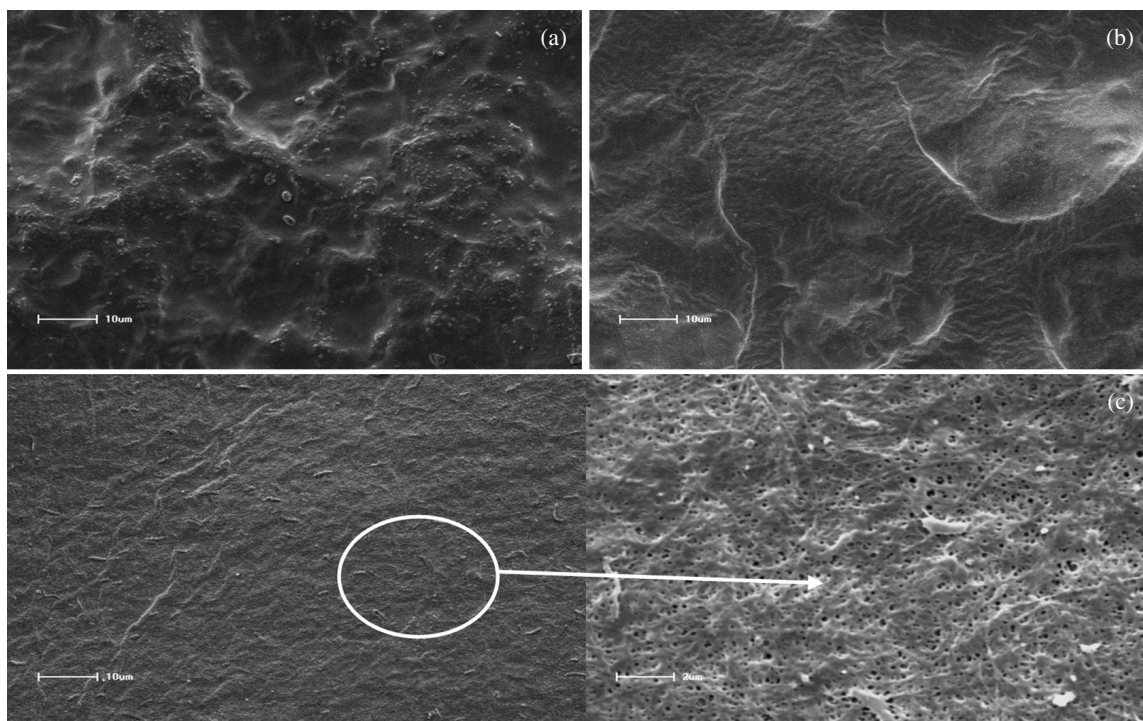


Figura 4. Micrografias dos filmes obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV): (a) Tratamento 1 (50% Fécula de batata, 37,5% Celulose bacteriana, 12,5% Glicerol); (b) Tratamento 4 (87,5% Fécula de batata, 0% Celulose bacteriana, 12,5% Glicerol); (c) Tratamento 9 (0% Fécula de batata, 100% Celulose bacteriana, 0% Glicerol).

O tratamento 9 formada por celulose bacteriana pura apresentou estrutura típica, com matriz densa, reticulada, porosa e sugerindo várias camadas (Figura 4c)^[11,37,42].

Conclusão

A produção de filmes formados por blenda de fécula de batata, celulose bacteriana e glicerol pode ser feita pelo método de mistura, configurando uma matriz coesa, porém com grânulos pela presença de celulose bacteriana.

Filmes densos e com maior solubilidade foram verificados nas composições com maior concentração de fécula de batata. Blendas com maior concentração de celulose bacteriana apresentaram maiores espessuras, gramaturas, opacidades, taxa de permeabilidade ao vapor de água, permeabilidade ao vapor de água, e promoveram elevado índice de intumescimento no primeiro minuto, tanto em pH ácido quanto alcalino, configurando elevada capacidade de retenção e absorção de água, e baixa desorção. Alto índice de intumescimento foi verificado em pH ácido, em todas as composições analisadas.

A concentração ideal na formulação do filme, requeridas para determinadas propriedades, depende do uso específico e da técnica de aplicação. Com as características apresentadas neste trabalho, pode potencialmente estimular vários campos de aplicação como, a área de embalagens para indústria alimentícia, como cobertura em alimentos, naqueles que necessitem a manutenção da umidade e que requeiram cuidados mecânicos durante a manipulação.

Referências Bibliográficas

1. Elizondo, N. J.; Sobral, P. J. A. & Menegalli, F. C. – *Rev. Carbohyd. Polym.*, **75**, p.592 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.08.020>
2. Henrique, C. M.; Cereda, M. P. & Sarmento, S. B. S. – *Ciênc. Tecnol. Alim.*, **28**, p.231, (2008). <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612008000100033>
3. García, M. A.; Pinotti, A.; Martino, M. N. & Zaritzky, N. E. – *Carbohyd. Polym.*, **56**, p.339 (2004).
4. Czaja, W.; Krystynowicza, A.; Bieleckia, S. & Malcolm Junior, R. B. – *Biomat.*, **27**, p.145 (2006). PMID:16099034. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.035>
5. Klemm, D.; Heublein, B. H.; Fink, P. & Bohn, A. – *Angew. Chem.*, **44**, p.33 (2005).
6. Jonas, R. & Farah, L. F. – *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, p.101 (1998). [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00197-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00197-3)
7. Phisalaphong, M. & Jatupaiboon, N. – *Carbohyd. Polym.*, **74**, p.482 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.04.004>
8. Sobral, P. J. A. – *Pes. Agro. Bras.*, **35**, p.1 (2000).
9. Laurindo, J. B. & Peleg, M. – *J. Text. Stud.*, **38**, p.619 (2007). <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4603.2007.00116.x>
10. Saibuatong, Ong-Ard & Phisalaphong, M. – *Carbohyd. Polym.*, **79**, p.455 (2010).
11. Wan, Y. Z.; Honglin, L.; He, F.; Liang, H.; Huang, Y. & Li, X. L. – *Compos. Sci. Technol.*, **69**, p.1212 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.02.024>

12. Martins, I. M. G.; Magina, S. P.; Oliveira, L.; Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Pascoal Neto, C. & Gandini, A. – *Comp. Scien. Technol.*, **69**, p.2163 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.05.012>
13. Yano, H.; Sugiyama, J.; Nakagaito, A. N.; Nogi, M.; Matsuura, T. & Hikita, M. – *Adv. Mater.*, **17**, p.153 (2005). <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200400597>
14. Wu, S.-C. & Lia, Y.-K. – *J. Molec. Catalys. B. Enzy.*, **54**, p.103 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcatb.2007.12.021>
15. Yang, L. & Paulson, A.T. – *Food Res. Internat.*, **33**, p.571 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S0963-9969\(00\)00093-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0963-9969(00)00093-4)
16. Sarantópoulos, C. G. L.; Oliveira, L. M.; Padula, M.; Coltro, L.; Alves, R. M. V. & Garcia, E. E. C. – “Embalagens Plásticas Flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades”, CETEA/ ITAL, Campinas (2002).
17. Park, S. & Zhao, Y. – *J. Agric. Food Chem.*, **52**, p.1933 (2004). PMID:15053532. <http://dx.doi.org/10.1021/jf034612p>
18. Gontard, N.; Duchez, C.; Cuq, J.L. & Guilbert, S. – *Int. J. Food Sci. Technol.*, **29**, p.39 (1994). <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1994.tb02045.x>
19. Cavalcanti, O. A.; Van Der Mooter, G.; Caramico-Soares, I. & Kinget, R. – *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **28**, p.157 (2002). PMID:11926360. <http://dx.doi.org/10.1081/DDC-120002449>
20. Chen, H. – *J. Dairy Scie., Sav.*, **78**, p.2563 (1995).
21. Chávez-Pacheco, J. L.; Yee, S. M.; Zentella, M. C. & Marván, E. E. – *Rev. Espec. en Cienc. Quím.-Biol.*, **7**, p.18 (2004).
22. Wurzburg, O. B. – “Cross-linked starches”, in: *Modified starches: properties and uses*, Wurzburg, O. O. ed., CRC Press, Boca Raton (1986). PMID:3703392.
23. Silva, G. G. D.; Sobral, P. J. A.; Carvalho, R. A.; Bergo, P. V. A.; Mendieta-Taboada, O. & Habitante, A. M. Q. B. – *J. Polym. Environ.*, **16**, p.276 (2008). <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-008-0112-9>
24. Miller, K. S. & Krochta, J. M. – *Food Scie. Technol.*, **8**, p.228 (1997). [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-2244\(97\)01051-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-2244(97)01051-0)
25. Laszkiewicz, B. – *J. Appl. Polym. Scie.*, **67**, p.1871 (1998). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980314\)67:11<1871::AID-APP5>3.0.CO;2-I](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980314)67:11<1871::AID-APP5>3.0.CO;2-I)
26. Siracusa, V.; Rocculi, P.; Romani, S. & Rosa, M. S. – *Trend Food Sci. Technol.*, **19**, p.634 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2008.07.003>
27. Jagannath, A.; Manjunatha, S.S.; Ravi, N & Raju, P. S. – *J. Food Proces. Engineer.*, **30**, p.1 (2009).
28. Lamin, R. – “*Quitosana e N-Carboximetilquitosana: Desenvolvimento de biofilmes para aplicações farmacêuticas*”, Dissertação de Mestrado, Universidade do Vale do Itajaí, Brasil (2006).
29. Kester, J. J. & Fennema, O. R. – *Food Technol.*, **10**, p.47 (1986).
30. Batista, J. A.; Tanada-Palmu, P. S. & Grosso, C. R.F. – *Ciênc. Tecnol. Alim.*, **25**, p.781 (2005). <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612005000400025>
31. Mali, S.; Grossmann, M.V.E.; García, M.A.; Martino, M. N. & Zaritzky, N. E. – *Carbohydr. Polym.*, **56**, p.129 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.01.004>
32. Phisalaphong, M.; Suwanmajo, T. & Tammarate, P. – *J. Appl. Polym. Scie.*, **107**, p.3419 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/app.27411>
33. Sokolnicki, A. M.; Fisher, R. J.; Harrah, T. P. & Kaplan, D. L. – *J. Memb. Scie.*, **272**, p.15 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.065>
34. Feldman, D. – *J. Polym. Environment.*, **9**, p.49 (2001). <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020231821526>
35. Yamashita, F.; Nakagawa, A.; Veiga, G. F.; Mali, S. & Grossmann, M. V. E. – *Braz. J. Food Technol.*, **8**, p.335 (2005).
36. Debeaufort, F.; Quezada-Gallo, J. A. & Voilley, A. – *Crit. Rev. Food Scien.*, **38**, p.299 (1998). PMID:9626488. <http://dx.doi.org/10.1080/10408699891274219>
37. Watanabe, K.; Tabuchi, M.; Morinaga, Y. & Toshinaga, F. – *Cellulose*, **5**, p.187 (1998). <http://dx.doi.org/10.1023/A:1009272904582>
38. Müller, C. – “*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, Brasil (2007).
39. Mali, S.; Grossmann, M.V.E.; García, M.A.; Martino, M. N. & Zaritzky, N. E. – *Carbohydr. Polym.*, **50**, p.7720 (2002).
40. Tanada-Palmu, P.; Fakhouri, F. M. & Grosso, C. R. F. – *Biotec. Ciênc. Desenvolv.*, **26** (2002).
41. Zhou, L. L.; Sun, D. P.; Hu, L. Y.; Li, Y. W. & Yang, J. Z. – *J. Ind. Microbiol. Biotech.*, **34**, p.483 (2007). PMID:17440758. <http://dx.doi.org/10.1007/s10295-007-0218-4>
42. Yan, Z.; Chen, S.; Wang, H.; Wang, B.; Wang, C. & Jiang, J. – *Carbohydr Resear.*, **343**, p.73 (2008). PMID:18005953. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2007.10.024>

Enviado: 30/09/11
Reenviado: 18/07/12
Aceito: 06/09/12