

## FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA, PULULANA E CELULOSE BACTERIANA

Ana Claudia Sueiro<sup>a</sup>, Paula C. S. Faria-Tischer<sup>b</sup>, Audrey A. S. G. Lonni<sup>c</sup> e Suzana Mali<sup>a,\*</sup><sup>a</sup>Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, 86051-970 Londrina – PR, Brasil<sup>b</sup>Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, 86051-970 Londrina – PR, Brasil<sup>c</sup>Departamento de Ciências Farmacêuticas, Centro de Ciências da Saúde, Universidade Estadual de Londrina, 86051-970 Londrina – PR, Brasil

Recebido em 11/02/2016; aceito em 26/04/2016; publicado na web em 08/07/2016

BIODEGRADABLE FILMS OF CASSAVA STARCH, PULLULAN AND BACTERIAL CELLULOSE. The largest consumption of plastics in the world is referred to the synthetic polymers, which are not biodegradable and have a non-renewable source, generating a large environmental impact, especially in urban centers. As a result, in the last two decades several polymers obtained from renewable sources (biopolymers) have been studied as potential raw materials for the production of new biodegradable materials with different applications. The objectives of this study were to produce biodegradable films based on cassava starch, pullulan and bacterial cellulose, and also to characterize these films according to their microstructure, barrier, thermal and mechanical properties. The addition of bacterial cellulose and pullulan to the starch films resulted in films with more homogeneous surfaces, and also decreased solubility and water vapor permeability, and increased elongation and thermal stability.

Keywords: cassava starch; biodegradable packaging; bacterial cellulose; pullulan.

## INTRODUÇÃO

O mercado mundial de materiais biodegradáveis vem se desenvolvendo em grandes proporções. Em tempos de economia sustentável, a criação de produtos capazes de substituir os polímeros derivados de petróleo, que apresentem propriedades mecânicas, ópticas, térmicas e de barreira semelhantes às dos plásticos tradicionais, sendo ao mesmo tempo biodegradáveis e, de fonte renovável, tem sido um grande desafio científico.<sup>1</sup>

Uma das frentes de pesquisa de materiais biodegradáveis se concentra na obtenção de materiais biodegradáveis de amido, que é considerado um polímero muito promissor para aplicação em embalagens biodegradáveis devido ao seu baixo custo e abundância. A produção, caracterização e aplicação de embalagens à base de amido de mandioca têm sido bastante estudadas, com resultados muito positivos para aplicações variadas.<sup>2-4</sup> Apesar das conveniências apresentadas, a utilização do amido como única matéria-prima para a confecção de embalagens apresenta algumas desvantagens, como: a baixa resistência à umidade e a variação das propriedades mecânicas sob diferentes condições de umidade de armazenamento. No intuito de superar as deficiências dos materiais à base de amido, a sua mistura com outros biopolímeros tem-se mostrado uma alternativa viável.<sup>5,6</sup>

Os hidrocolóides representam uma nova fronteira a ser explorada na busca por materiais biodegradáveis de alta eficiência. Dentre estes hidrocolóides está a pululana, uma  $\alpha$ -glucana de origem fúngica, produzida pelo microrganismo *Aureobasidium pullulan* e constituída de subunidades repetitivas de maltotriose e um pequeno número de unidades de maltotetraoses, unidas por ligações  $\alpha$  (1→6), e que se apresenta como um material compatível em misturas com o amido.<sup>6,7</sup>

A pululana é facilmente solúvel em água, produz pastas e filmes incolores, inodoros e atóxicos.<sup>7</sup> Estudos realizados com a pululana mostraram que esse biopolímero pode ser utilizado como veículo para compostos bioativos, filmes comestíveis, embalagens para alimentos e produtos farmacêuticos.<sup>8,9</sup> Apesar de suas muitas vantagens, seu

custo elevado tem limitado sua ampla aplicação industrial.<sup>6,10</sup> Muitos pesquisadores vêm tentando superar o elevado custo com a utilização de misturas com outros polissacarídeos, tais como, alginato, quitosana, derivados de celulose e amido.<sup>8,11,12</sup>

Outro biopolímero que tem sido muito estudado é a celulose bacteriana. A celulose bacteriana é produzida pela bactéria *Gluconacetobacter xylinus*, e possui propriedades peculiares que a diferenciam consideravelmente da celulose de origem vegetal. A celulose bacteriana é obtida pura, ou seja, livre de lignina e hemiceluloses, tem caráter hidrofílico e possui cristalinidade superior à da maioria das outras fontes deste biopolímero. Essas propriedades aliadas à sua estrutura tridimensional nanométrica conferem-lhe um amplo potencial de aplicação.<sup>12-15</sup>

A mistura do amido, um biopolímero de baixo custo e elevada disponibilidade, com outros compostos naturais ou sintéticos de maior custo, em particular polissacarídeos microbianos como a pululana e a celulose bacteriana, tem sido de grande interesse para pesquisadores. A mistura de compostos em alguns casos pode resultar em materiais com propriedades superiores quando comparadas às propriedades de cada componente polimérico individualmente. Kim *et al.*<sup>6</sup> estudaram a mistura de amido e pululana para a produção de filmes biodegradáveis, demonstrando que os filmes de amido se tornaram menos quebradiços com a presença da pululana na mistura. Trovatti *et al.*<sup>13</sup> estudaram a incorporação de celulose bacteriana em filmes de pululana preparados por *casting* e observaram um aumento da estabilidade térmica dos filmes. Martins *et al.*<sup>16</sup> e Almeida *et al.*<sup>17</sup> estudaram a incorporação de celulose bacteriana a filmes de amido de milho e batata, respectivamente, e observaram um elevado potencial de aplicação para estes materiais, tanto na área de alimentos como na indústria farmacêutica. Não há relatos na literatura sobre o estudo da mistura ternária de amido, pululana e celulose bacteriana.

Diante disto, os objetivos do presente trabalho foram produzir filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, pululana e celulose bacteriana, e caracterizá-los quanto à sua microestrutura, propriedades mecânicas, térmicas e de barreira.

\*e-mail: smali@uel.br

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiais

A goma pululana (massa molar = 200.000 Da) usada foi produzida pela Hayashibara (Okayama – Japão) e foi gentilmente cedida pelo Ingredion Brasil LTDA (Mogi-Guaçu – SP), o glicerol foi obtido da Synth (São Paulo – SP) e o amido de mandioca foi adquirido da Indemil Ltda (Paranavaí – PR). Para a produção da celulose foi utilizado o microrganismo *Gluconoacetobacter xylinum* cultivado em meio Hestrin e Schramm modificado.<sup>18</sup> A fermentação ocorreu por 10 d; a celulose foi formada como um filme na superfície do meio de cultivo, foi pinçada do meio e retirada, sendo posteriormente lavada com água destilada e tratada com solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> por 24 h. Após intensa lavagem com água até atingir pH próximo à neutralidade, a celulose foi triturada em liquidificador até obtenção de um gel, e desta forma empregada na produção dos filmes. Para o cálculo da massa de gel a ser adicionada às formulações dos filmes foi realizada a determinação do teor de umidade do gel através de secagem em estufa a 105 °C até peso constante.

### Produção dos filmes

Os filmes foram produzidos por *casting* e os teores de amido, pululana e celulose bacteriana foram determinados em ensaios preliminares e estão descritos na Tabela 1. Foram preparados 500 mL de solução filmogênica na concentração de 3% (m/v), com a adição de 0,20 g de glicerol/g de biopolímero como plastificante. O amido, pululana, celulose bacteriana (Tabela 1) e o glicerol foram homogeneizados em béquer de vidro com auxílio de água destilada fervente e bastão de vidro. A solução foi levada para banho-maria a 95 °C ± 5 °C, com agitação manual constante por 15 min. Após o preparo, a solução foi sonicada por 10 min sob temperatura ambiente para retirada de bolhas de ar. As soluções filmogênicas foram vertidas em placas de acrílico (0,35 g de solução filmogênica/cm<sup>2</sup>), que foram secadas em estufa com circulação e renovação de ar a 30 °C / 24 h para obtenção dos filmes. Após secagem, os filmes foram retirados das placas e condicionados sob umidade relativa (UR) de 58% em estufa incubadora tipo B.O.D. contendo solução saturada de brometo de sódio a 25 °C.

**Tabela 1.** Formulações preparadas a partir das misturas de amido, pululana e celulose bacteriana para a obtenção dos filmes

Formulação <sup>a</sup>	Amido (%)	Pululana (%)	Celulose Bacteriana (%)
AM	100	-	-
AM-P25	75	25	-
AM-P50	50	50	-
AM-P25-CB1	74	25	1,0
AM-P50-CB1	49	50	1,0

<sup>a</sup>Foram preparadas soluções filmogênicas a 3% (m/v) empregando-se as formulações de biopolímeros apresentadas nesta Tabela.

### Caracterização dos filmes

#### Espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando um micrômetro manual Mítutoyo (São Paulo - Brasil) com resolução de 1 µm. Foram realizadas medições em três pontos distintos de cada corpo de prova, e a espessura foi tomada como a média aritmética das medições em seis corpos de prova de cada formulação de filme.

#### Microscopia de força atômica (AFM)

A análise por microscopia de força atômica foi realizada em microscópio de Força Atômica NanoSurf FlexAFM (Liestal-Suíça). As análises foram conduzidas em ar e as imagens obtidas em modo contato intermitente, utilizando agulhas de silício (Tap150AI-G). A varredura foi feita na frequência de oscilação livre da haste e com diferentes amplitudes, dependendo da estabilidade e do contraste obtido. O *set point* foi fixado em 30-50% da amplitude de oscilação livre. A imagem da topografia foi analisada usando o programa *Gwyddion 2.19* para obtenção dos parâmetros de altura média dos picos e rugosidade. Foram utilizados os valores de rugosidade quadrática média (RMS), definida como o desvio padrão dos valores de elevação z, dentro da área determinada.

#### Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um calorímetro Shimadzu DSC 60. As amostras foram secadas em estufa com circulação de ar (Marconi, Brasil) a 40 °C por 12 h e mantidas em dessecador com CaCl<sub>2</sub> por 7 d. Cerca de 3,0 mg de amostra foram colocados em recipientes de platina hermeticamente fechados, que foram aquecidos de 30 °C a 350 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>, em corrida dupla, sempre após resfriamento com nitrogênio líquido, em atmosfera inerte (50 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>).

#### Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada em um analisador (TGA 50—Shimadzu), em uma atmosfera de nitrogênio (50 mL min<sup>-1</sup>). As amostras foram aquecidas de 0 a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. A partir das curvas de porcentagem de massa em função da temperatura foram calculados os parâmetros de T<sub>max</sub> (temperatura de degradação na taxa de perda máxima) e T<sub>90</sub> (temperatura em que a amostra mantém 90% da sua massa residual).

#### Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As amostras foram secadas em estufa com circulação e renovação de ar (Marconi, Brasil) a 40 °C por 12 h. Em seguida foram pulverizadas e mantidas em dessecador contendo CaCl<sub>2</sub> por 7 d. Após esse período, as amostras foram adicionadas de KBr (brometo de potássio) e submetidas à alta pressão para a produção de pastilhas. Realizaram-se os espectros de FT-IR em espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) Shimadzu IR Prestige – 21 (Japão). As análises foram realizadas na região do infravermelho médio com transformada de Fourier abrangendo a faixa espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 100 varreduras de cada amostra.

#### Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram analisadas através da utilização de um texturômetro da marca Brookfield modelo CT3 (Estados Unidos).<sup>19</sup> Corpos de prova (100 mm x 25 mm) foram condicionados sob umidade relativa (UR) de 58% por 48 h a 25 °C. Foram analisados 7 corpos de prova de cada amostra, que foram ajustados às garras de tração do equipamento a uma distância inicial de 50 mm e tracionadas com uma velocidade de 0,8 mm s<sup>-1</sup>. As propriedades determinadas foram resistência máxima à tração na ruptura (MPa) e alongação (%).

#### Solubilidade em água

As amostras (3 cm x 3 cm) foram secadas em estufa com circulação e renovação de ar a 60 °C por 24 h e pesadas (peso inicial em base seca). Foram então mergulhadas em erlenmeyers de 250 mL contendo 80 mL de água destilada, fechados com folha de alumínio e agitados lentamente por 24 h a 25 °C em incubadora orbital. Após este período, as amostras foram removidas e secadas em estufa com

circulação e renovação de ar (60 °C por 24 h) para determinar a massa do material que não foi solubilizado (peso final). A solubilidade foi expressa pela porcentagem de material seco solubilizado.<sup>20</sup> As análises foram realizadas em triplicata.

#### Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada pelo método gravimétrico sob temperatura de 25 °C.<sup>21</sup> Corpos de prova de cada amostra foram fixados na abertura circular (diâmetro de 60 mm) da cápsula de permeabilidade, com o emprego de graxa de silicone, para garantir que a migração de umidade ocorresse exclusivamente através do revestimento. Os ensaios foram feitos no gradiente ( $\Delta$ ) de umidade relativa (UR): ( $\Delta = 0-75\%$  UR) - com a cápsula de permeabilidade preenchida com cloreto de cálcio anidro (0% UR) e o dessecador contendo solução saturada de cloreto de sódio (75% UR). As cápsulas foram pesadas após 4 h de estabilização do sistema, com posteriores pesagens a cada 1 h por um período total de 24 h. O ganho de massa de cada cápsula foi plotado em função do tempo, e a taxa de permeabilidade ao vapor de água ( $TPermA$ ) calculada como o coeficiente angular da reta obtida. A permeabilidade foi calculada de acordo com a equação (1):

$$PermA = [(TPermA * e) / ((Ps * (URd - URc)/100))] \quad (1)$$

em que  $PermA$  é a permeabilidade ao vapor de água ( $g \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ ), a  $TPermA$  é a taxa de permeabilidade ao vapor de água ( $g/m^2 \cdot s$ ),  $e$  é a espessura do filme,  $Ps$  é a pressão de saturação do vapor de água sob 25 °C,  $URd$  e  $URc$  são as umidades relativas no dessecador e na cápsula, respectivamente. As análises foram realizadas em triplicata.

#### Análise estatística

A análise estatística dos resultados obtidos foi realizada utilizando o programa computacional Statistica versão 7 (Statsoft, Oklahoma, EUA). Foi realizado teste de Tukey (nível de significância de 5%) para comparação das médias.

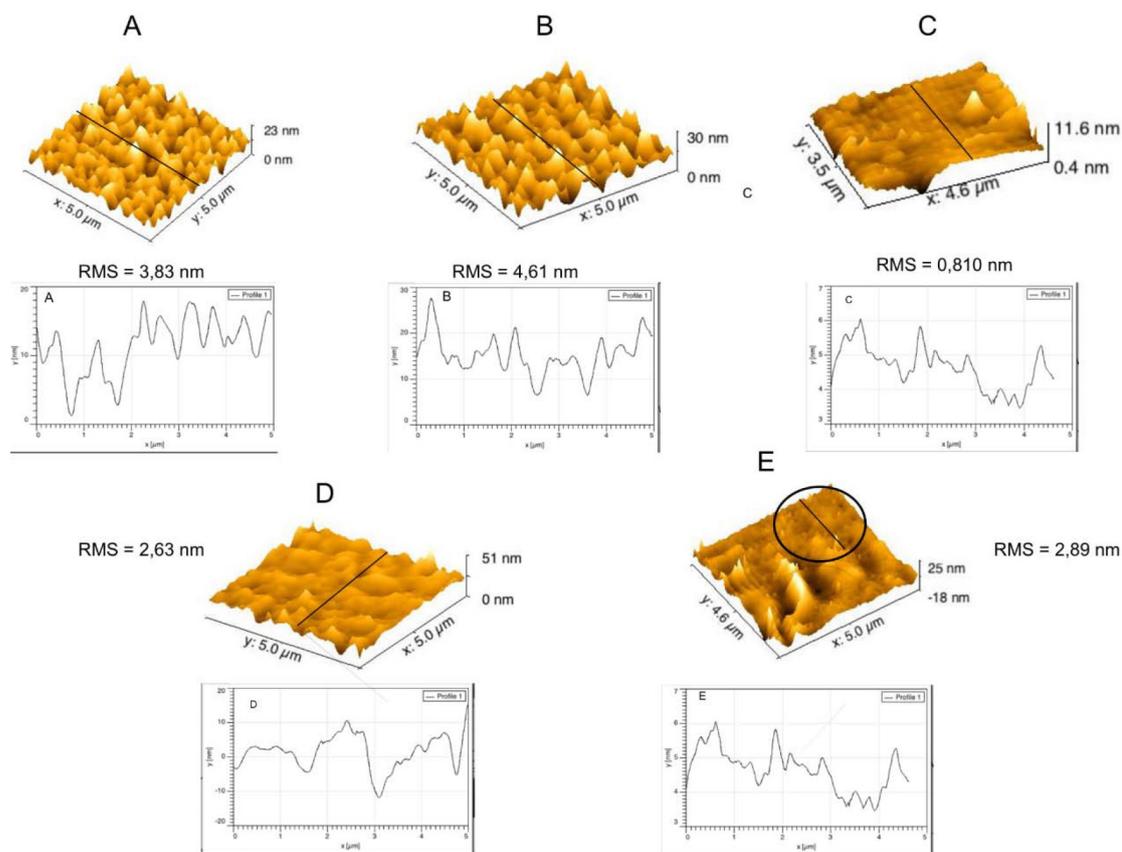
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Foram obtidos filmes com boa aparência, facilmente removíveis das placas, sem a presença de bolhas ou rachaduras, indicativo de que a concentração de sólidos na solução filmogênica (3% m/v) empregada para a produção dos filmes foi adequada. É importante ressaltar que filmes preparados com a goma pululana pura são preparados com concentrações de sólidos bem maiores, entre 10 e 15% (m/v),<sup>6,7</sup> e que filmes de amido de mandioca são preparados com concentrações entre 2 e 3% (m/v).<sup>2,3,22</sup> De acordo com Kim et al.,<sup>6</sup> pastas de goma pululana em concentrações de 20% (m/v) apresentam viscosidade a 95 °C similar às pastas de amido 5% (m/v), na mesma temperatura. Portanto, a mistura de amido e pululana é vantajosa não apenas pelo menor custo do amido, mas porque quando estes dois biopolímeros são empregados em mistura, pode-se empregar uma quantidade muito menor de pululana para a produção dos filmes.

#### Microscopia de força atômica (AFM)

Na Figura 1 estão apresentadas as imagens topográficas obtidas por AFM da superfície dos filmes produzidos e seus respectivos



**Figura 1.** Imagens topográficas tridimensionais obtidas por AFM dos filmes produzidos (A) AM (filmes com 100% de amido), (B) AM-P25 (filmes com 75% de amido e 25% de pululana), (C) AM-P50 (filmes com 50% de amido e 50% de pululana), (D) AM-P25-CB1 (filmes com 74% de amido, 25% de pululana e 1% de celulose bacteriana), (E) AM-P50-CB1 (filmes com 49% de amido, 50% de pululana e 1% de celulose bacteriana)

perfis de altura. Pode-se observar que há alteração da superfície dos filmes em função das quantidades de pululana ou celulose bacteriana adicionadas. A adição de 25% de pululana à matriz de amido (amostra AM-P25, Figura 1B) aumentou a rugosidade do filme e, de maneira distinta, quando adicionaram-se 50% de pululana ao amido (amostra AM-P50, Figura 1C) foi obtida uma superfície mais regular, homogênea e com baixa rugosidade.

A adição de celulose bacteriana resultou em efeitos distintos nas diferentes formulações dos filmes; quando se adicionou 1% de celulose bacteriana à matriz polimérica de amido (74%) e pululana (25%) (amostra AM-P25-CB1, Figura 1D), a celulose bacteriana foi capaz de reduzir a rugosidade do filme quando este foi comparado com a amostra AM-P25 (Figura 1B). No entanto, quando se adicionou 1% de celulose bacteriana ao filme produzido com 49% de amido e 50% de pululana (amostra AM-P50-CB1, Figura 1E), observou-se um aumento da rugosidade do filme formado (Figura 1E) em comparação à amostra sem celulose. Neste filme (AM-P50-CB1), o perfil de altura e a rugosidade são representativos somente da região demarcada com o círculo.

Esses resultados sugerem interação entre os biopolímeros, uma vez que a substituição do amido por pululana ou celulose bacteriana originou filmes com diferentes superfícies e rugosidades, sendo que os filmes ficaram mais homogêneos nas blendas que no filme de amido puro.

#### Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

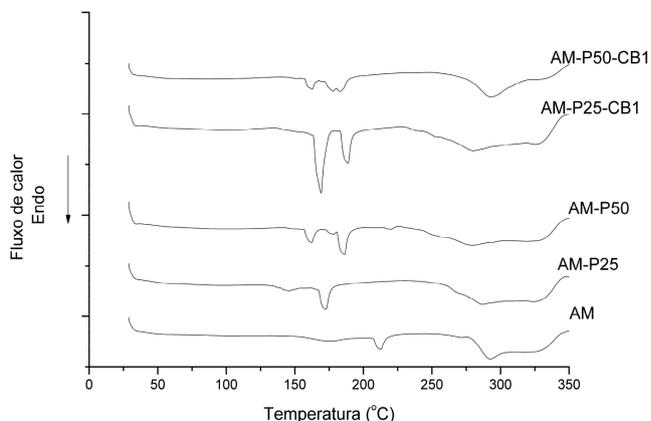
Na Figura 2 estão apresentadas as curvas de DSC da segunda varredura dos filmes produzidos neste trabalho. No filme preparado apenas com amido e glicerol foram observados picos endotérmicos em 170, 211 e 293 °C, possivelmente relacionados à fusão da fração cristalina dos filmes (Figura 2). Durante o preparo dos filmes foram empregadas temperaturas superiores à temperatura de gelatinização do amido de mandioca, que sofreu gelatinização e ruptura da sua estrutura granular semicristalina nativa. No entanto, de acordo com Chang, Cheah e Seow,<sup>22</sup> os picos endotérmicos observados em filmes de amido ocorrem em decorrência da recristalização da amilose e/ou em menor extensão das frações lineares da amilopectina durante a secagem dos filmes. Estes autores também observaram picos endotérmicos para filmes de amido de mandioca em temperaturas próximas às observadas neste trabalho, em 160-180 °C, 193-206 °C e 221-241 °C. De acordo com Bergo, Sobral e Prison,<sup>23</sup> picos endotérmicos próximos de 200 °C podem estar relacionados à degradação térmica do amido, e estes picos são deslocados para temperaturas acima dos 200 °C na presença do glicerol, como é o caso dos filmes estudados neste trabalho.

As amostras adicionadas de pululana (Figura 2), com ou sem a presença de celulose bacteriana, apresentaram dois picos endotérmicos nas faixas de temperatura 145-162 °C e 171-186 °C. Alguns autores<sup>24,25</sup> relatam que a temperatura de fusão da pululana pura, de mesma massa molar e fabricante que a pululana empregada neste trabalho, está entre 95 e 115 °C, temperatura menor que as observadas para os filmes, indicando que a mistura da pululana com outros biopolímeros e com o glicerol aumentou a sua temperatura de fusão, o que pode ser um indicativo da interação entre os componentes do filme.

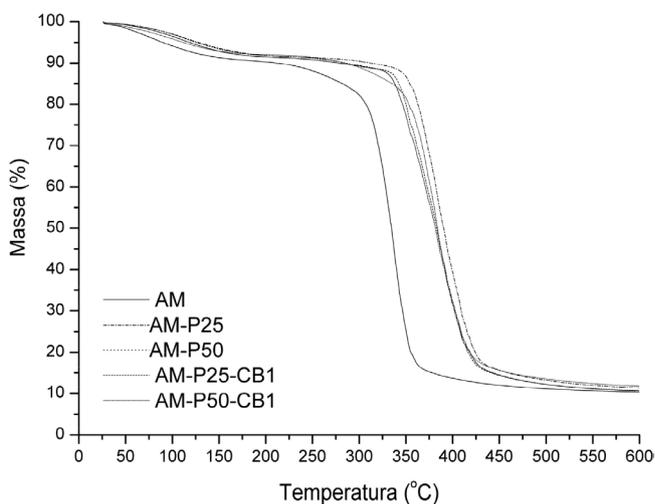
#### Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA das amostras estão apresentadas na Figura 3 e os parâmetros de  $T_{max}$  (temperatura de degradação na taxa de perda máxima) e  $T_{90}$  (temperatura onde a amostra mantém 90% da sua massa residual) obtidos a partir destas curvas estão apresentados na Tabela 2.

Todas as amostras apresentaram picos de  $T_{max}$  entre 336 e 339 °C e as amostras AM-P50 e AM-P25-CB1 apresentaram um segundo pico em 304 e 306 °C, respectivamente (Tabela 2). Foi relatado por



**Figura 2.** Curvas de DSC para as diferentes formulações de filmes. AM (filmes com 100% de amido), AM-P25 (filmes com 75% de amido e 25% de pululana), AM-P50 (filmes com 50% de amido e 50% de pululana), AM-P25-CB1 (filmes com 74% de amido, 25% de pululana e 1% de celulose bacteriana), AM-P50-CB1 (filmes com 49% de amido, 50% de pululana e 1% de celulose bacteriana)



**Figura 3.** Curvas de TGA dos filmes. AM (filmes com 100% de amido), AM-P25 (filmes com 75% de amido e 25% de pululana), AM-P50 (filmes com 50% de amido e 50% de pululana), AM-P25-CB1 (filmes com 74% de amido, 25% de pululana e 1% de celulose bacteriana), AM-P50-CB1 (filmes com 49% de amido, 50% de pululana e 1% de celulose bacteriana)

outros autores que a  $T_{max}$  de filmes de pululana puros é de 299 °C,<sup>12</sup> enquanto que a  $T_{max}$  de filmes de amido se localiza entre 250 e 350 °C.<sup>26</sup> Pode-se perceber que os valores de  $T_{max}$  observados para os filmes de amido estão muito próximos dos valores relatados para os filmes de pululana, e também dos valores encontrados neste trabalho.

Pode-se observar que os valores de  $T_{90}$  de todas as amostras de filmes que possuem a mistura de amido e pululana foram mais elevados que o valor obtido para amostra com apenas amido (Tabela 2), e que a adição da celulose bacteriana também causou um incremento da  $T_{90}$  nas amostras, indicativo de que a adição de pululana e celulose bacteriana aumentou a estabilidade térmica dos filmes de amido, sugerindo boa compatibilidade entre os biopolímeros na formação da matriz polimérica.<sup>26</sup> Martins *et al.*<sup>16</sup> também relataram aumento da estabilidade térmica em filmes de amido com a adição de celulose bacteriana, e atribuíram este aumento à elevada estabilidade térmica da celulose, e ainda, à excelente compatibilidade entre amido e celulose.

#### Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Na Figura 4 estão apresentados os espectros de FT-IR dos filmes

**Tabela 2.** Resultados de  $T_{max}$  e  $T_{90}$  dos filmes produzidos neste trabalho

Parâmetro de TGA	AM	AM-P25	AM-P50	AM-P25-CB1	AM-P50-CB1
$T_{máx1}$ (°C)	336	337	304	306	337
$T_{máx2}$ (°C)			339	337	
$T_{90}$ (°C)	161	233	230	237	234

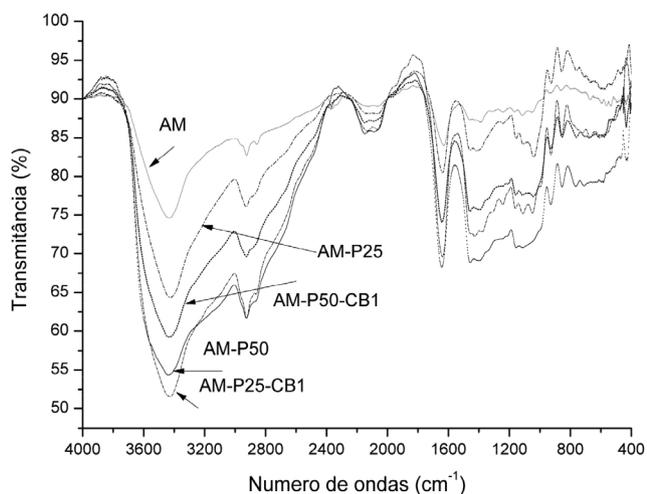
AM (filmes com 100% de amido), AM-P25 (filmes com 75% de amido e 25% de pululana), AM-P50 (filmes com 50% de amido e 50% de pululana), AM-P25-CB1 (filmes com 74% de amido, 25% de pululana e 1% de celulose bacteriana), AM-P50-CB1 (filmes com 49% de amido, 50% de pululana e 1% de celulose bacteriana).

produzidos neste trabalho. A banda centrada em  $3450\text{ cm}^{-1}$ , observada em todas as amostras, pode ser atribuída ao estiramento das ligações O-H,<sup>4,5</sup> relacionado às ligações de hidrogênio estabelecidas entre os componentes dos filmes. Pode-se observar (Figura 4) que todas as amostras adicionadas de pululana e celulose bacteriana apresentaram um aumento na intensidade desta banda quando comparadas ao filme produzido apenas com amido (AM), indicativo das interações ocorridas entre os polímeros.

A banda situada entre  $2900$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  se refere às ligações C-H<sup>4</sup> e também está presente em todas as amostras. As bandas na região entre  $1200$  e  $900\text{ cm}^{-1}$  está associada às ligações C-O, C-C e vibrações C-O-H.<sup>27</sup>

Todas as formulações apresentaram bandas em torno de  $1654$ - $1645\text{ cm}^{-1}$  que estão associadas à flexão angular do O-H nas moléculas de água,<sup>4</sup> indicando a formação de interação da água com os componentes das formulações (amido, pululana celulose bacteriana e glicerol).

Todas os filmes, exceto o AM (produzido exclusivamente com amido), apresentaram banda característica em  $932\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à presença de ligações glicosídicas do tipo  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6), presentes na molécula de pululana.<sup>24</sup>



**Figura 4.** Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) dos filmes produzidos. (a) AM (filmes com 100% de amido), (b) AM-P25 (filmes com 75% de amido e 25% de pululana), (c) AM-P50 (filmes com 50% de amido e 50% de pululana), (d) AM-P25-CB1 (filmes com 74% de amido, 25% de pululana e 1% de celulose bacteriana), (e) AM-P50-CB1 (filmes com 49% de amido, 50% de pululana e 1% de celulose bacteriana)

Todos os componentes dos filmes obtidos são polissacarídeos de glicose, e o que diferencia estes polímeros são os tipos de ligações glicosídicas envolvidas para a formação das cadeias do polímero, portanto, os espectros obtidos são bastante semelhantes entre si (Figura 4), mas comparando-se os espectros, podem ser observadas pequenas diferenças na forma e intensidade de algumas bandas, e isso se deve às interações presentes nas misturas.

### Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas das amostras estão apresentadas na Tabela 3, e pode-se observar que a resistência mecânica das amostras contendo amido, pululana e celulose bacteriana diminuiu significativamente quando comparada à dos filmes de amido puro (AM), no entanto, houve um aumento significativo da elongação das amostras com a adição de pululana e celulose bacteriana, sendo que os filmes mais flexíveis foram os obtidos com a mistura dos três biopolímeros (Tabela 3).

**Tabela 3.** Propriedades mecânicas dos filmes produzidos<sup>a</sup>

Formulação	Resistência máxima à tração (MPa)	Elongação (%)
AM	$4,82 \pm 0,40^a$	$33 \pm 3^c$
AM-P25	$1,41 \pm 0,40^c$	$56 \pm 8^b$
AM-P50	$0,95 \pm 0,19^d$	$67 \pm 6^b$
AM-P25-CB1	$1,35 \pm 0,04^c$	$80 \pm 6^a$
AM-P50-CB1	$2,05 \pm 0,08^b$	$88 \pm 4^a$

<sup>a</sup>Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). AM (filmes com 100% de amido), AM-P25 (filmes com 75% de amido e 25% de pululana), AM-P50 (filmes com 50% de amido e 50% de pululana), AM-P25-CB1 (filmes com 74% de amido, 25% de pululana e 1% de celulose bacteriana), AM-P50-CB1 (filmes com 49% de amido, 50% de pululana e 1% de celulose bacteriana).

De forma geral, filmes de amido são quebradiços e apresentam baixa elongação, o que pode ser atribuído principalmente às interações do tipo ligações de hidrogênio estabelecidas entre as cadeias do polímero.<sup>3,4</sup> Neste trabalho, a adição de pululana e celulose bacteriana possivelmente diminuíram as interações entre as cadeias de amido, deixando os filmes mais flexíveis. Kim *et al.*<sup>6</sup> também observaram que a adição de pululana em filmes de amido aumenta a elongação dos mesmos, e sugerem que a adição de pululana desfavorece as interações amido-amido, resultando em filmes mais flexíveis.

### Solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água

Os resultados da solubilidade em água e permeabilidade ao vapor estão expressos na Tabela 4, e a solubilidade e a permeabilidade não foram significativamente afetadas com a adição de pululana às amostras (AM-P25 e AM-P50). Apenas os filmes preparados com a adição de pululana (50%) e celulose bacteriana (AM-P25-CB1 e AM-P50-CB1) apresentaram valores significativamente menores de solubilidade, e a permeabilidade ao vapor de água foi significativamente menor apenas no filme AM-P50-CB1 (Tabela 4).

A celulose bacteriana possui a mesma fórmula química que a celulose vegetal, mas suas fibras em dimensões nanométricas dão a este biopolímero propriedades especiais, como alta resistência mecânica e a possibilidade de inserções de materiais para obtenção de compósitos.<sup>28</sup> Martins *et al.*<sup>16</sup> relatam que a adição de celulose bacteriana (1 a 5%) a matrizes poliméricas de amido de milho resulta

**Tabela 4.** Solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água dos filmes produzidos<sup>a</sup>

Formulação	Solubilidade em água a 25°C (%)	Permeabilidade ao vapor de água (g/msPa)
AM	30 ± 5 <sup>a</sup>	1,27 x 10 <sup>-10a</sup>
AM-P25	28 ± 3 <sup>a</sup>	1,22 x 10 <sup>-10a</sup>
AM-P50	26 ± 1 <sup>a</sup>	1,12 x 10 <sup>-10a</sup>
AM-P25-CB1	21 ± 2 <sup>b</sup>	1,18 x 10 <sup>-10a</sup>
AM-P50-CB1	18 ± 1 <sup>b</sup>	0,99 x 10 <sup>-10b</sup>

<sup>a</sup>Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). AM (filmes com 100% de amido), AM-P25 (filmes com 75% de amido e 25% de pululana), AM-P50 (filmes com 50% de amido e 50% de pululana), AM-P25-CB1 (filmes com 74% de amido, 25% de pululana e 1% de celulose bacteriana), AM-P50-CB1 (filmes com 49% de amido, 50% de pululana e 1% de celulose bacteriana).

em materiais menos solúveis em água. Almeida *et al.*<sup>17</sup> observaram decréscimo da solubilidade em filmes de amido de batata adicionado de celulose bacteriana. É possível que as dimensões nanométricas das fibras de celulose bacteriana favoreçam as suas interações com a matriz polimérica hidrofílica de amido e pululana, diminuindo assim a solubilidade e a permeabilidade ao vapor de água destes materiais.

## CONCLUSÃO

Foram produzidos filmes de amido de mandioca com a adição de pululana e celulose bacteriana, que apresentaram boa aparência e homogeneidade. A adição de pululana e celulose bacteriana aumentou a estabilidade térmica dos filmes de amido e alterou a sua morfologia superficial. Os filmes das blendas ficaram mais homogêneos que o filme de amido puro, o que se refletiu também nas propriedades mecânicas: as amostras contendo pululana e celulose bacteriana se mostraram mais flexíveis. A adição de pululana (50%) e celulose bacteriana (1%) diminuiu a solubilidade e a permeabilidade ao vapor de água dos filmes produzidos.

Os filmes desenvolvidos neste trabalho foram produzidos com duas matérias-primas nobres e de elevado custo (pululana e celulose bacteriana) com o amido de mandioca, biopolímero de baixo custo e elevada disponibilidade. Além de melhores propriedades obtidas nas blendas dos três polímeros, a presença do amido favoreceu a formação de filmes com menor teor de sólidos na solução filmogênica e menor custo.

Os resultados obtidos podem direcionar os filmes para a área farmacêutica, em especial como matriz polimérica para liberação controlada de fármacos em medicamentos, ou para incorporação de ativos para uso em cosméticos.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (auxílio financeiro), à Fundação Araucária pela Bolsa de IC e ao Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL pelas análises de microscopia de força atômica (AFM).

## REFERÊNCIAS

- Aider, M.; *Food Sci. Technol.* **2010**, *43*, 837.
- Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; García, M. A.; Martino, M. M.; Zaritzky, N. E.; *J. Food Eng.* **2006**, *55*, 453.
- Mali, S.; Sakanaka, L.; Yamashita, F.; Grossmann, M. V. E.; *Carbohydr. Polym.* **2005**, *60*, 283.
- Selgra, P. G.; Jaramillo, C. M.; Famá, L.; Goyanes, S.; *Carbohydr. Polym.* **2016**, *138*, 66.
- Melo, C. P. B.; Grossmann, M. V. E.; Yamashita, F.; Youssef, E. Y.; Dall'Antônia, L. H.; Mali, S.; *J. Polym. Environ.* **2011**, *19*, 739.
- Kim, J.; Choi, Y.; Kim, S. R. B.; Lim, S.; *Food Hydrocolloid.* **2014**, *41*, 140.
- Pattanayaiying, R.; H-Kittikun, A.; Cutter, C. N.; *Lebens-Wiss Technol.* **2015**, *63*, 1110.
- Wu, J.; Zhong, F.; Li, Y.; Shoemaker, F. F.; Xia, W.; *Food Hydrocolloid.* **2013**, *30*, 82.
- Tong, Q.; Xiao, Q.; Lim, L.; *Food Res Int.* **2008**, *41*, 1007.
- Xiao, Q.; Lim, L. T.; Tong, Q.; *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 1689.
- Kristo, E.; Biliaderis, C. G.; *Food Hydrocolloid.* **2006**, *20*, 1057.
- Trovatti, E.; Fernandes, S. C. M.; Rubatat, L.; Perez, D. S.; Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Neto, C. P.; *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72*, 1556.
- Trovatti, E.; Fernandes, S. C. M.; Rubatat, L.; Perez, D. S.; Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Neto, C. P.; *Cellulose* **2012**, *19*, 729.
- Silva, A.; Nievola, L. M.; Tischer, C. A.; Mali, S.; Faria-Tischer, P. C. S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130*, 3043.
- Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H. P.; Bohn, A.; *Angew Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, *30*, 3358.
- Martins, I. M. G.; Magina, S. P.; Oliveira, L.; Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Pascoal-Neto, C.; Gandini, A.; *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 2163.
- Almeida, D. M.; Woiciechowski, A. L.; Wosiacki, G.; Prestes, R. A.; Pinheiro, L. A.; *Polímeros* **2013**, *23*, 538.
- Hestrin, S.; Schramm, M.; *Biochem. J.* **1954**, *58*, 345.
- ASTM F882-91. **2000**. *Standard test methods for seal strength of flexible barrier materials.*
- Gontard, N.; Guilbert, S.; Cuq, J. L.; *J. Food Sci.* **1992**, *53*, 206.
- ASTM E-96-00. **2000**. *Standart test methods for water vapor transmission of material.*
- Chang, P.; Cheah, P. B.; Seow, C. C.; *J. Food Sci.* **2000**, *65*, 445.
- Bergo, P.; Sobral, P. J. A.; Prison, J. M.; *J. Food Process. Preserv.* **2010**, *34*, 401.
- Karim, M. R.; Islam, M. S.; *J. Nanomater.* **2011**, *2011*, 1.
- Jung, S. W.; Jeong, Y.; Kim, S. H.; *Int. J. Pharm.* **2003**, *254*, 109.
- Pelissari, F. M.; Grossmann, M. V. E.; Yamashita, F.; Pineda, E. A. G.; *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 7499.
- Marques, P. T.; Lima, A. M. F.; Bianco, G.; Laurindo, J. B.; Borsali, R.; De Meins, J.; Soldi, V.; *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 726.
- Donini, I. A. N.; Salvi, D. T. B.; Fukumoto, F. K.; Lustrri, W. R.; Barud, H. S.; Marchetto, R.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L.; *Eclat. Quim.* **2010**, *35*, 165.