

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO SUPERIOR DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

ANA BEATRIZ DA SILVA

**ENTRETELA HIDROSSOLÚVEL A BASE DE POLÍMEROS
BIODEGRADÁVEIS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA

2017

ANA BEATRIZ DA SILVA

**ENTRETELA HIDROSSOLÚVEL À BASE DE POLÍMEROS
BIODEGRADÁVEIS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado ao curso de Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR campus Apucarana, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Patrícia Salomão Garcia

APUCARANA

2017



TERMO DE APROVAÇÃO

Título do Trabalho de Conclusão de Curso

Entretela Hidrossolúvel a Base de Polímeros Biodegradáveis

por

Ana Beatriz da Silva

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado aos 22 de novembro de 2017, às 14:00, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química, do Curso Superior em Licenciatura em Química da UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela banca examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho aprovado.

_____ Patrícia

Salomão García – ORIENTADORA

_____ Joziel

Aparecido da Cruz – EXAMINADOR

_____ Elton

Guntendorfer Bonafé – EXAMINADORA

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelas oportunidades que meu deus, pela força e por nunca ter me deixado desanimar durante esse longo caminho, frente às dificuldades, frustrações e desafios que venho enfrentado.

Imensos agradecimentos à minha mãe Regina e meu pai Luiz Carlos, por sempre me apoiarem mesmo não concordando com minhas vontades, deixando seguir meus sonhos, além de me ajudar financeiramente em tudo, sem nunca reclamar e sempre me motivando para nunca desistir. Amo-os imensamente, e vê-los cheios de orgulho foi o que me impulsionou até aqui.

A toda minha família, minha irmã Marta, meus avós, tios e primos pelo apoio, motivação, e preocupação com o meu bem estar.

Agradeço aos amigos que a UTF me deu, que sofreram os “perrengues” comigo, e que me ajudaram, seja com uma dúvida, uma lista, ou simplesmente com uma palavra de motivação para que não houvesse o desânimo. Em especial aos amigos Fernanda, Miliane, Bruno, Orivaldo, Daphne, Rosecler, Renato, Beatriz e aos demais (minha família UTF), amigos estes que quero levar para a vida toda.

Agradeço ao meu namorado Rodrigo, pela paciência, apoio e compreensão quando as obrigações da faculdade tomavam todo o meu tempo, me deixando desesperada. Suas palavras de apoio: “tudo vai dar certo”, foram essenciais, junto com a motivação e a fé que proporcionou a mim.

Por fim, agradeço imensamente aos meus professores. Tenho para mim como exemplo de profissional que quero ser. Além de professores, fazem papel de pais, às vezes até dizendo um “não” simplesmente para que déssemos o nosso melhor e não nos contentássemos com um simples 6,0. Ainda dando uma palavra amiga, um conselho ou apenas nos motivando com sua história de vida e simplicidade. Em especial, aos professores Alessandro Martins, Roseli, Rafael Block, Elton Bonafe, e claro minha orientadora maravilhosa Patrícia Salomão, que mesmo não me conhecendo o suficiente como aluna, me deu a oportunidade de desenvolver seu projeto, no qual me apaixonei pela área. Além de sua confiança, paciência e dedicação, na qual sem sua ajuda, esse trabalho não aconteceria.

A todos, o meu MUITO OBRIGADA.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível” (Charles Chaplin).

RESUMO

SILVA, Ana B. **Entretela Hidrossolúvel à Base de Polímeros Biodegradáveis**. 2017. 35 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Licenciatura em Química- Coordenação do Curso de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2017.

O processo de bordado na indústria têxtil requer o uso de entretelas para um melhor acabamento e firmamento dos pontos. O objetivo do presente trabalho foi desenvolver uma entretela hidrossolúvel a base de matéria prima barata, disponível e biodegradável. Para isso, filmes à base de amido de mandioca e PVA (álcool polivinílico) foram produzidos pelo método de *casting*, empregando glicerol como plastificante e Lauril Sulfato de Sódio (LSS) como surfactante (estabilizador de espuma). A concentração de glicerol (15, 25 e 35% v/m em relação ao amido) e de LSS (10, 15 e 20% v/m em relação ao amido) foram determinadas de acordo com Planejamento Fatorial Completo 2², com três repetições no ponto central. Os filmes foram caracterizados quanto à análise subjetiva (homogeneidade, manuseabilidade, aderência, presença ou não de bolhas e propensão ao rasgamento), espessura (micrômetro digital); Umidade e Solubilidade em Água (por gravimetria); Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR) e Propriedades Mecânicas (ASTM D882-02 (2002)). A espessura dos filmes variou de 112 à 264nm. De acordo com o modelo matemático que melhor se ajustou aos dados experimentais de resistência à tração, quando empregado o glicerol (plastificante) e o LSS (surfactante) em níveis mais baixos, os filmes apresentam-se mais resistentes (18,6MPa) quando comparado ao controle (9,17MPa). Em contrapartida, filmes mais flexíveis foram obtidos com o emprego de maior concentração de plastificante e menor concentração do surfactante (80,60 e 121,99%) comparativamente ao filme sem LSS (2,7%). Os filmes contendo LSS se solubilizaram completamente, não sendo possível quantificar e termos de média \pm desvio padrão a solubilidade destes em água. A técnica estatística da desejabilidade mostrou que a formulação do ponto central (GLI:LSS – 25:15) é a ideal para a produção de filmes mais resistentes, flexíveis com maior capacidade de retenção de umidade. O FT-IR-ATR dos filmes indicou possível interação entre os terminais sulfônicos do LSS e as hidroxilas do amido, supondo ação plastificante do surfactante. A adição do Lauril Sulfato de Sódio (LSS) em filmes de amido-PVA-glicerol pode ser favorável para a obtenção de uma entretela hidrossolúvel.

Palavras-chave: entretela solúvel, amido, surfactante, biodegradabilidade.

ABSTRACT

SILVA, Ana B. **Water-soluble interlayer based on biodegradable polymers**. 2017. 35 f. Graduation Course, Degree in Chemistry - Coordination of the Degree in Chemistry, Federal Technological University of Paraná. Apucarana, 2017.

The embroidery process in the textile industry requires the use of interlayer for a better finishing and firmament of the points. The objective of the present work was to develop a hydrosoluble interlayer based on cheap, available and biodegradable raw material. For this, films based on cassava starch and PVA (polyvinyl alcohol) were produced by the casting method, using glycerol as plasticizer and Sodium Lauryl Sulfate (LSS) as surfactant (foam stabilizer). The concentration of glycerol (15, 25 and 35% v/w to starch) and LSS (10, 15 and 20% v/w to starch) were determined according to Desing Factorial Complete 2^2 , with three replicates in the center point. The films were characterized by subjective analysis (homogeneity, handling, adhesion, presence of bubbles and tearing propensity), thickness (digital micrometer); Humidity and Solubility in Water (by gravimetry); Infrared Spectroscopy with Fourier Transformed and Attenuated Total Reflectance (FT-IR-ATR) and Mechanical Properties (ASTM D882-02 (2002)). The thickness of the films ranged from 112 to 264nm. According to the mathematical model that best fitted the experimental data of tensile strength, when using glycerol (plasticizer) and LSS (surfactant) at lower levels, films are more resistant (18.6MPa) when compared to control (9.17MPa). In contrast, more flexible films were obtained with the use of higher plasticizer concentration and lower concentration of surfactant (80.60 and 121.99%) compared to the film without LSS (2.7%). The films containing LSS solubilized completely, it being impossible to quantify and terms of mean \pm standard deviation the solubility of these in water. The statistical technique of desirability showed that the center point formulation (GLI: LSS - 25:15) is ideal for the production of more resistant, flexible films and with greater moisture retention capacity. The FT-IR-ATR of the films indicated a possible interaction between the terminals sulfonic of the LSS and the hydroxyls of the starch, assuming plasticizing action of the surfactant. The addition of Sodium Lauryl Sulfate (LSS) in starch-PVA-glycerol films may be favorable to obtain a water-soluble interlayer.

Keywords: interlayer surfactant, starch, surfactant, biodegradability.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1 ENTRETELA PARA BORDADO EM TECIDO.....	13
3.2 AMIDO NA PRODUÇÃO DE BIOFILMES	133
3.3 PLASTIFICANTES	15
3.4 ÁLCOOL POLIVINÍLICO (PVA).....	17
3.5 SURFACTANTE	18
4 MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 MATERIAIS	20
4.2 MÉTODOS.....	20
4.2.1 Produção dos Filmes	20
4.2.2 Caracterização dos filmes.....	21
4.2.2.1 Espessura	21
4.2.2.2 Umidade	21
4.2.2.3 Solubilidade em água.....	21
4.2.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR).....	22
4.2.2.5 Propriedades Mecânicas	23
5 RESULTADOS	23
5.1 Propriedades mecânicas.....	23
5.2 Umidade e Solubilidade em água.....	27
5.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR).....	29
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	31
REFERÊNCIAS	33

1 INTRODUÇÃO

Durante o desenvolvimento do bordado na indústria têxtil, há a necessidade da utilização de uma entretela que tem como finalidade aprimorar e estruturar uma peça em que houve a aplicação do bordado, fornecendo um melhor travamento de pontos e melhorando o acabamento da peça.

As entretelas mais comuns são de materiais como TNT (tecido não tecido). O processo de produção do TNT se assemelha a produção do papel, não passando por processos têxteis como os tecidos mais comuns. Como após o bordado, o TNT deve ser removido da peça manualmente, tem-se uma “maior mão de obra” na indústria. Em contrapartida, existem também no mercado as entretelas hidrossolúveis, removidas facilmente quando a peça que apresenta o bordado com entretela entrar em contato com a água. Entretanto, a desvantagem deste tipo de material é um valor mais elevado se comparado com as entretelas de TNT/papel, em média o valor do metro da entretela de TNT é de R\$ 0,43, enquanto que a entretela hidrossolúvel possui um valor médio de R\$ 13,50/metro.

A utilização de filmes biodegradáveis à base de amido na fabricação de entretelas é atrativa e sustentável para a indústria têxtil, uma vez que o amido é um polímero abundante e de baixo custo se comparado com a entretela hidrossolúvel encontrada no mercado, além de ser um material menos agressivo ao meio ambiente por ser natural.

Os filmes biodegradáveis podem ser produzidos a partir de polímeros sintéticos como o PVA (Álcool Polivinílico) e PBAT (Poli Adipato Co-tereftalato de Butileno), e naturais, principalmente os polissacarídeos (amido e celulose) e as proteínas (sericina, caseína, colágeno). A produção de biofilmes ocorre basicamente pela solubilização de polímeros em um solvente, com a inclusão de aditivos, como os plastificantes, a fim de melhorar a processabilidade e a flexibilidade do material (HENRIQUE, CEREDA e SARMENTO, 2008).

Entre os polímeros biodegradáveis para a produção de filmes, o mais utilizado é o amido. Um polissacarídeo de reserva dos vegetais, o amido é armazenado na forma de grânulos, possuindo um caráter cristalino ou semicristalino devido a seu grau de organização molecular. Pode ser obtido a partir de várias fontes vegetais como cereais, raízes e tubérculos, como também de frutas e legumes, sendo estes últimos não tão viáveis (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Quimicamente, o amido é um homopolissacarídeo de glicose constituído de amilose, essencialmente linear, e amilopectina, altamente ramificada. A concentração desses dois polímeros varia dependendo da fonte vegetal em que o amido foi extraído. Essas variações

implicam nas propriedades físico químicas dos biofilmes, por exemplo, uma maior concentração de amilose presente no amido favorece a formação de um filme mais resistente se comparado com filmes de amidos com concentrações menores de amilose (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010), por esta razão, a fonte de amido normalmente é escolhida a partir das propriedades que se deseja no filme, ou ainda, com base em sua disponibilidade, custo e viabilidade de obtenção.

Há de se considerar ainda que, para produção de filmes com melhores propriedades mecânicas, facilitando também sua processabilidade e maleabilidade, é adicionado à matriz polimérica um plastificante biocompatível, o que no caso de filmes de amido pode responder por um aumento na hidrofiliidade e permeabilidade de vapor de água, pois facilita a mobilidade molecular (GOMES, 2014).

Os plastificantes mais utilizados para a produção de filmes de amido pertencem à família dos polióis, como o sorbitol e o glicerol. O glicerol facilita a permeabilidade dos gases nos filmes hidrofílicos, ligando-se a molécula do biopolímero, no caso do amido, diminuindo a densidade entre as moléculas o que facilita a passagem dos gases e vapores pelo material, além de conferir maior flexibilidade e distensibilidade ao filme (GOMES, 2014).

Um inconveniente causado pelo uso de plastificantes em filmes biodegradáveis é o aumento do caráter hidrofílico do material, conforme anteriormente mencionado. Por esta razão, durante o desenvolvimento do biofilme, além do polímero natural (amido), é adicionado também polímeros sintéticos para melhorar algumas de suas propriedades, como propriedades de adesão e resistência mecânica, por exemplo. Um dos polímeros mais utilizados para essa função é o álcool polivinílico (PVA). Este é um polímero sintético, biodegradável, não tóxico e compatível com o amido, o que o torna propício para tal uso. (BRANDELERO, ALMEIDA, ALFARO, 2015; MATSUMURA, et al., 1999.; MORAES, et al., 2008).

O Álcool Polivinílico possui várias aplicações na indústria têxtil, de plásticos, de tintas e de papeis. É um polímero solúvel em água e em alguns solventes orgânicos. Sua adição na formulação de filmes torna-os permeáveis ao vapor e melhora suas propriedades elásticas, formando filmes mais flexíveis (PHARMA SPECIAL, 2017).

Outro componente que melhora as propriedades físicas dos biofilmes são os surfactantes. Sua adição na formulação dos filmes reduz a tensão superficial da solução, melhorando a adesão do filme, deixando-o com maior caráter hidrofílico, ou seja, aumentando sua solubilidade em água (RODRÍGUEZ et al, 2006).

O Surfactante Lauril Sulfato de Sódio (Dodecil Sulfato de Sódio) é indicado para esse processo, pois possui alta solubilidade em água. A solubilidade de um tensoativo em água é dada pelas cargas presentes na sua parte polar, quanto mais carga tiver, mais solúvel em água será o tensoativo. Assim, o Lauril Sulfato de Sódio, é um tensoativo aniônico com uma grande carga negativa, associada à presença de quatro átomos de oxigênio, o que reforça a sua carga negativa, que por sua vez deixa-o com maior afinidade por água (DALTIM, 2011).

Dessa forma, o objetivo principal deste trabalho foi a produção e a caracterização de uma entretela hidrossolúvel a partir de filmes biodegradáveis a base de amido e PVA plastificados com glicerol, com a adição de um surfactante comum e financeiramente viável, para acentuar a afinidade do filme com a água afim de ajudar no processo de lavagem da peça bordada, já que o Lauril Sulfato de Sódio possui uma espuma rica e estável (DALTIM, 2011).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir por *casting* e caracterizar filmes de amido-PVA plastificados com glicerol e incorporados de Lauril Sulfato de sódio (LSS), para aplicação como entretela hidrossolúvel para bordado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Empregar Planejamento Fatorial 2^2 para avaliar o possível efeito plastificante do LSS em filmes de amido-PVA produzidos por *casting*;
- Avaliar o efeito de diferentes concentrações de LSS na produção, por *casting*, de filmes de amido-PVA plastificados com glicerol, por meio de análise subjetiva.
- Caracterizar os filmes produzidos quanto às propriedades mecânicas, umidade e solubilidade em água;
- Avaliar os filmes produzidos quanto às características estruturais (FT-IR-ATR);
- Propor mecanismos de possível ação plastificante do LSS na matriz polimérica de amido-PVA-glicerol.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ENTRETELA PARA BORDADO EM TECIDO

Muito utilizada na área têxtil, a entretela é classificada como um aviação essencial para bordados e patchwork, sendo um material aplicado para aprimorar e estruturar uma peça. Quanto à composição, as entretelas de uso comum podem ser de algodão, TNT, viscose, lã ou malhas, com pequenas ou grandes espessuras, podendo apresentar cola ou não.

Dessa forma, pode ser classificada em dois grupos: os costuráveis e os fusionáveis. As costuráveis, como o próprio nome já diz, são fixadas a peça por uma costura, podendo ser em sua grande maioria de TNT/papel. Já as fusionáveis são fixadas com cola ao tecido, com ajuda do ferro de passar ou de uma prensa. De maneira geral, esse material é utilizado atrás do tecido a ser bordado, com a finalidade de ajudar no travamento de pontos, dando um melhor acabamento a peça.

Majoritariamente as entretelas comerciais são produzidas ou por materiais de alto custo, ou com baixa solubilidade em água, o que dificulta a lavagem da peça acabada após finalizado o bordado. Assim, uma proposta econômica e ambientalmente sustentável é o uso de polímeros naturais na produção de entretelas de bordado.

3.2 AMIDO NA PRODUÇÃO DE BIOFILMES

Para a produção de filmes podem ser empregadas diversas técnicas, desde as laboratoriais como casting (evaporação do solvente) até as industriais como extrusão-sopro (SILVA, 2005).

A produção dos biofilmes, empregando a técnica de casting, se baseia na dispersão ou solubilização dos polímeros (naturais ou sintéticos) em um solvente como água, etanol ou ácidos orgânicos. Além disso, durante a obtenção do filme pode ser requerida a inclusão de aditivos, que podem ser agentes de liga ou plastificantes, produzindo uma solução ou dispersão filmogênica. Para a formação final dos filmes, estas soluções deverão passar por uma operação de secagem em um suporte, com temperatura e tempo definidos para cada sistema polimérico (HENRIQUE, CEREDA e SARMENTO, 2008).

Os filmes biodegradáveis, ou biofilmes, são assim denominados em razão de sua capacidade de ser decomposto naturalmente por microrganismos presentes no ambiente, tal como fazem com o amido puro (SILVA, 2005).

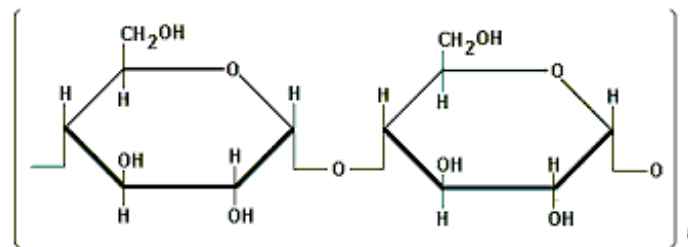
Na produção de biofilmes, o amido é um dos biopolímeros mais utilizados, já que é um material de baixo custo e alta disponibilidade. Sendo as principais fontes de amido os cereais, raízes e tubérculos, caroços e polpas de frutas.

O amido é quimicamente constituído por dois polissacarídeos: amilose e amilopectina. Suas propriedades físicas, químicas e funcionais estão de acordo com sua origem, permitindo produzir biofilmes com diferentes propriedades mecânicas e estruturais (MALI, GROSSMANN e YAMASHITA, 2010). Segundo Cereda (1996), amilose e amilopectina podem ser definidas como:

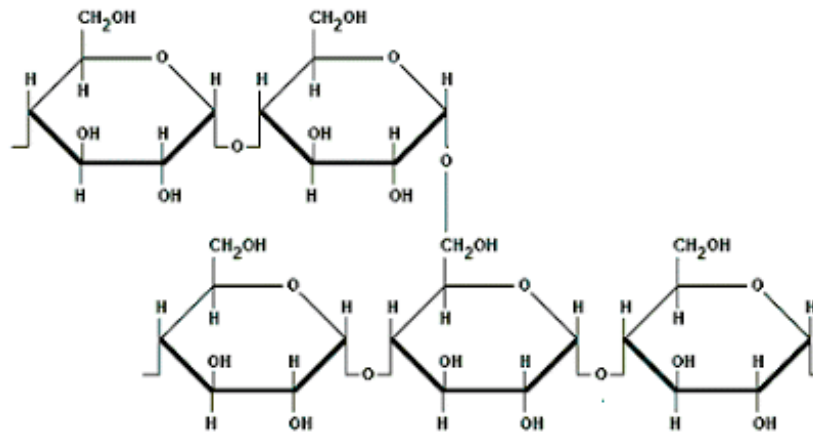
A amilose é formada por moléculas de glicose unidas por ligações glicosídicas α (1-4), que lhe proporcionam a conformação helicoidal essencialmente linear, sendo que o teor de amilose, na maioria dos amidos, varia entre 20-30%. A amilopectina é um polímero de maior peso molecular, em que as moléculas de glicose estão unidas por ligações α (1-4) na cadeia principal e α (1-6) nos pontos de ramificação, proporcionando uma configuração espacial altamente ramificada (CEREDA, 1996).

A utilização de amido na produção de filmes biodegradáveis fundamenta-se principalmente na predisposição da amilose (Figura 1a) em formar filmes. Devido a sua linearidade, as moléculas se orientam paralelamente e com proximidade suficiente para formarem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes, favorecendo formação de filmes resistentes (MALI; GROSSMANN; YAMISHITA, 2010). A amilopectina (Figura 1b) confere ao amido a cristalinidade observada nos grânulos.

Figura1 - Fórmula estrutural parcial da Amilose (a) e da Amilopectina (b)



(a)



(b)

Fonte: SOUZA; NEVES (2017)

Existem regiões amorfas nessas áreas cristalinas, em que as moléculas são menos fechadas, permitindo a entrada de água para a formação de ligações de hidrogênio com grupos hidroxilas livres das moléculas de amido, o que justifica o comportamento do amido na água (CIACCO e CRUZ, 1982), ou com o glicerol (propanotriol – um poliol), que rotineiramente é incorporado à matriz polimérica como plastificante para conferir maior distensibilidade, processabilidade e flexibilidade aos filmes de amido.

3.3 PLASTIFICANTES

Os filmes que são apenas desenvolvidos a base de amido possuem pouca flexibilidade, apresentando pouca resistência mecânica, dessa forma se faz necessária à adição de aditivos às matrizes poliméricas (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007). Para a produção de filmes, os polímeros devem ser submetidos a um tratamento termo-mecânico na presença de um plastificante que seja compatível com a sua composição química, melhorando as características mecânicas e de viscosidade da solução filmogênica (GOMES, 2014).

Em geral, os plastificantes são adicionados à formulação de biofilmes em uma proporção de 10 a 60g 100g⁻¹ de matéria seca, a quantidade exata vai depender do grau de rigidez do material (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007). Porém, calculada erroneamente a quantidade do plastificante, sendo adicionado uma quantidade menor que a mínima necessária, este pode causar o efeito contrário, conhecido como efeito antiplastificante, que diminui a flexibilidade e hidrofiliabilidade do filme. Isso ocorre quando se adiciona uma quantidade muito pequena do plastificante, e dessa forma mesmo interagindo

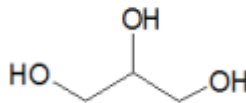
com a matriz polimérica a quantidade não é suficiente para ajudar no melhoramento das propriedades mecânicas do filme (MALI et al, 2005).

Os plastificantes aumentam a mobilidade molecular, bem como a hidrofiliidade e permeabilidade ao vapor de água, pois conferem caráter hidrofílico ao material final. Isso acontece pois:

Os plastificantes possuem baixo peso molecular, ou seja, alto teor de “volume livre” o que aumenta muito a mobilidade molecular permitindo que o comportamento do amido seja particularmente similar ao de polímeros sintéticos (MORO et al, 2013).

Existem vários tipos de plastificantes, porém os mais utilizados na produção de filmes plásticos pertencem à família dos polióis, como o glicerol (Figura 2) e o sorbitol (MALI et al, 2004).

Figura 2- Estrutura química do glicerol ($C_3H_8O_3$ – $92,09 \text{ g mol}^{-1}$)



Fonte: BEATRIZ; ARAUJO; LIMA (2011)

O glicerol, também conhecido comercialmente como glicerina, é um tri-álcool, com o nome IUPAC (1996) 1,2,3-propanotriol. Possui a aparência de um líquido incolor, com sabor adocicado, inodoro, podendo ser derivado de fontes naturais ou petroquímicas (BEATRIZ; ARAUJO LIMA, 2011).

Sintetizado, e descoberto por Carl W. Scheele no ano de 1779, o glicerol foi denominado por este como “princípio doce da gordura”, quando Scheele aqueceu o óleo de oliva com litargírio (óxido de chumbo). A produção de glicerol aumentou sistematicamente quando em 1846, o químico italiano Ascanio Sobrero produziu nitroglicerina, e em 1867 Alfre Nobel absorveu-a em diatomita, tornando seguro o manuseio como dinamite (BEATRIZ; ARAUJO; LIMA, 2011).

O Glicerol pode ser obtido como subproduto de alguns processos químicos, como saponificação, produção de ácidos graxos e produção de biodiesel, além da obtenção da forma purificada a partir de derivados de petróleo, porém este último processo não é muito utilizado por formar produtos prejudiciais ao meio ambiente (CAVALCANTE JUNIOR, 2010).

Assim, a escolha por glicerol como plastificante em filmes de amido possui não apenas um apelo científico, como também econômico e ambiental, visto ser considerado um resíduo da produção de biodiesel.

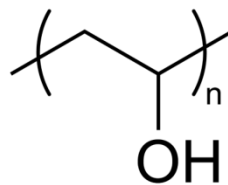
Como plastificante, o glicerol facilita a permeabilidade dos gases nos filmes hidrofílicos, já que este liga-se a moléculas do biopolímero melhorando a mobilidade e diminuindo a densidade entre as moléculas, aumentando a passagem dos gases pelo material (GOMES, 2014).

Entretanto, o aumento do caráter hidrofílico do material final torna-se um inconveniente, que pode ser superado pela adição de um polímero sintético, biodegradável ou não, à matriz formadora de filmes.

3.4 ÁLCOOL POLIVINÍLICO (PVA)

O Álcool Polivinílico (PVA – Figura 3) é utilizado em diversas indústrias, como as têxteis, plásticos, tintas, papéis, entre outras. É um polímero de álcool vinílico que não existe na forma livre, solúvel em água e em alguns solventes orgânicos. Possui ótimas propriedades físicas como a facilidade de formar filmes flexíveis, elásticos e permeáveis ao vapor, além de possuir uma grande compatibilidade com pigmentos e agentes umectantes (PHARMA SPECIAL, 2017).

Figura 3 - Estrutura química parcial do Álcool Polivinílico



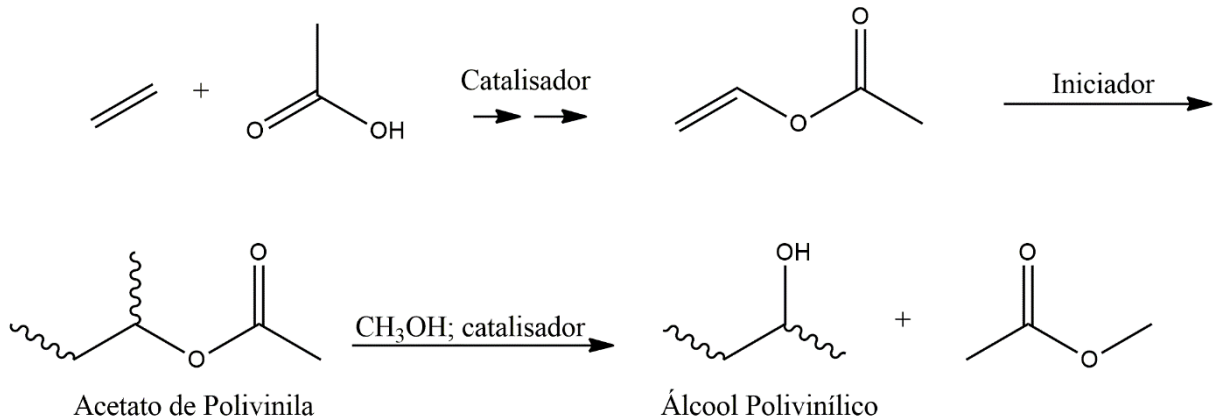
Fonte: TAVARES (2013)

O álcool polivinílico é obtido a partir do homopolímero de poli (acetato de vinilo) (PVAc). A polimerização do acetato de vinilo ocorre por meio de um mecanismo de radicais livres, geralmente em uma solução (metanol, etanol) (CHIELLINI et al., 2003).

Em escala industrial o álcool polivinílico é produzido por metanólise e acetato de polivinila (PVAc), em um reator. Diferentes graus de PVA podem ser obtidos dependendo do grau de hidrólise. As reações de polimerização podem ser realizadas em lotes ou em processos contínuos, sendo este último mais utilizado para produções em larga escala. No processo

industrial contínuo, a polimerização por radicais livres de acetato de vinilo é seguida por alcoólise alcalina de PVAc (CHIELLINI et al., 2003), conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Esquema da rota de síntese do PVA.



Fonte: Próprio autor (Adaptado de CHIELLINI et al., 2003)

Quando o PVA é totalmente hidrolisado, o grande número de hidroxilas formam ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, diminuindo a solubilidade deste em água. Já os grupos acetatos presentes na estrutura do PVA, que estão parcialmente hidrolisados, diminuem as ligações de hidrogênio, enfraquecendo as interações. Assim, a presença de grupos acetatos aumenta a solubilidade à baixas temperaturas, e há a formação de blendas com outros polímeros (GUIMARÃES JUNIOR et al., 2015). O uso de PVA na produção de filmes de amido se justifica, pois o PVA é um polímero com alta compatibilidade com o amido (grupos hidroxila), o que é essencial para a formação do biofilme.

As blendas são misturas de dois polímeros em que não há a interação química de forma intencional com outros componentes, e possuem propriedades diferentes quando comparadas a polímeros puros (TAVARES, 2013).

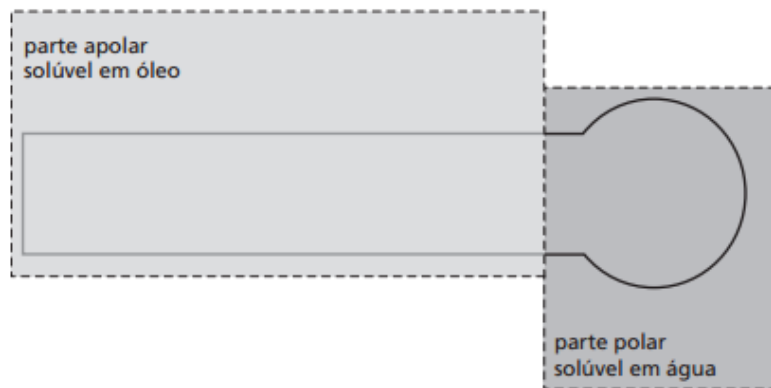
Assim, a adição do álcool polivinílico na formulação de biofilmes traz benefícios para a resistência mecânica deste. Segundo Shi et al. (2008), entre as vantagens estão o aumento na resistência à tração, rigidez e flexibilidade e baixo poder de intumescimento em água.

3.5 SURFACTANTE

O surfactante, também denominado tensoativo é uma molécula com características apolares e polares, ou seja, é uma molécula anfipática (Figura 5). Em geral, a parte apolar de um tensoativo origina-se de uma cadeia carbônica, podendo esta ser linear, ramificada ou com

partes cíclicas, já que os carbonos dessa cadeia não formam polos de concentração de carga eletrostática. Já a parte polar é formada por alguns átomos que apresentam acúmulo de carga, apresentando assim um polo positivo ou negativo. A parte polar da molécula é responsável por sua solubilidade em água, pois as cargas possuem atração eletrostáticas pelas moléculas de água da vizinhança, podendo ser essas cargas positivas ou negativas. Dessa forma, a solubilidade de um tensoativo em água é dada pelas cargas presentes na sua parte polar, quanto mais carga tiver, mais solúvel será em água (DALTIM,2011).

Figura 5- Representação esquemática de uma molécula de tensoativo com suas partes apolar e polar

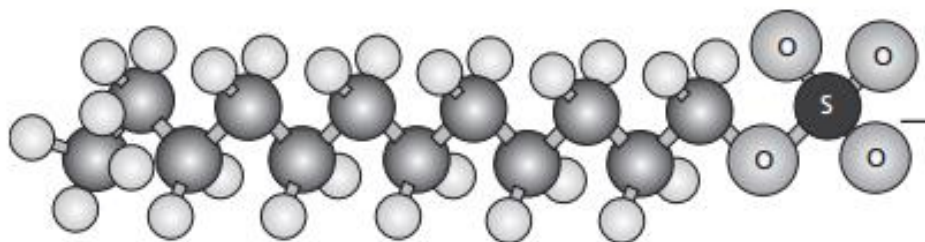


Fonte: DALTIM (2011)

Os surfactantes podem ser incorporados na formulação de biofilmes para reduzir a tensão superficial da solução, melhorando a adesão do filme (RODRÍGUEZ et al, 2006), assim também como sua propriedade hidrossolúvel, em especial os tensoativos sulfatados como o Lauril Sulfato de Sódio.

O surfactante Dodecil Sulfato de Sódio, também conhecido por sua designação genérica como Lauril Sulfato de Sódio (LSS), é um composto orgânico com aspecto físico de um pó branco, levemente amarelado possuindo um odor característico (ANVISA, 2017).

Figura 6- Representação esquemática do Lauril Sulfato



Fonte: DALTIM (2011)

O Lauril Sulfato de sódio é um dos tensoativos mais indicados para utilizar no processo de produção de filmes para fins de entretelas hidrossolúveis de bordado, já que é um tensoativo aniônico com uma carga negativa verdadeira, associada à presença de quatro átomos de oxigênio, reforçando a característica de polaridade negativa, além de possuir uma espuma rica e estável (DALTIM, 2011), e ser altamente solúveis em água.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os filmes foram produzidos empregando a técnica de *casting*, a partir dos polímeros amido de mandioca (Indemil, Brasil) e PVA (álcool-polivinílico) (Sigma-Aldrich) plastificados com glicerol (Dinâmica, São Paulo), e incorporadas com o surfactante Lauril Sulfato de Sódio (Dodecil Sulfato de Sódio) (NOX- Lab Solution).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Produção dos Filmes

Um Planejamento Fatorial Completo 2^2 , com três repetições no ponto central, totalizando sete ensaios, foi empregado para avaliar a possível ação plastificante do LSS em filme de amido-PVA plastificados com glicerol. As variáveis independentes, avaliadas em níveis codificados em -1, 0 e 1, foram concentração de glicerol e de LSS, ambas dadas em % (m/m) em relação ao amido. O planejamento proposto está apresentado na Tabela 1. Uma formulação controle, sem adição de LSS, também foi produzida tomando como base a formulação do ponto central. As variáveis dependentes (resposta) avaliadas foram resistência à tração, alongamento na ruptura, umidade e solubilidade em água. Para cada resposta foram ajustados modelos matemáticos com base na Análise de Variância (ANOVA) ao nível de 5% de significância, coeficiente de determinação (R^2) e falta de ajuste. A técnica estatística da desejabilidade foi empregada para otimizar as propriedades de resistência à tração, alongamento na ruptura e solubilidade em água. As propriedades foram especificadas níveis desejáveis de máxima resistência à tração e alongamento na ruptura e alta solubilidade água. O software Statistica (StatSoft, Inc. Tulsa, OK, USA) versão 7.0 foi utilizado para análises dos dados, obtenção dos modelos e das superfícies de contorno das variáveis avaliadas.

Tabela 1 – Variáveis Independentes e Níveis Codificados do Planejamento Completo 2².

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Independentes			
Glicerol - %	15	25	35
LSS - %	10	15	20

Fonte: Autor

O ponto central é referente a uma formulação já realizada durante a iniciação científica, em que uma formulação contendo o LSS e uma formulação sem este surfactante foram comparados em relação as propriedades mecânicas, sendo estas alongamento na ruptura e resistência a tração, e neste caso o LSS agiu como um plastificante.

Os polímeros (3g 100g⁻¹ de solução), amido e PVA, na proporção 70:30 foram misturados a seco e então adicionados em água destilada contendo glicerol, em concentração dependente do ensaio proposto pelo planejamento. Depois da adição de todos os componentes, exceto o LSS, a solução foi aquecida até 95°C, permanecendo nesta temperatura por 2 horas com agitação magnética. Após esse tempo, a solução foi resfriada até 40°C e sob agitação branda o surfactante (LSS) foi adicionado, em concentração estabelecida pelo Planejamento Fatorial Completo 2². A solução filmogênica foi transferida para placas de petri de polipropileno (D=150mm) e acondicionada em estufa com circulação de ar à 40°C, até completa secagem do material, aproximadamente 24 horas.

4.2.2 Caracterização dos filmes

4.2.2.1 Espessura

A determinação da espessura dos filmes foi realizada com auxílio do micrometro digital (ZAAS, Externo – 0 a 25 mm). O resultado final, expresso em média ± desvio padrão, foi determinado como uma média aritmética calculada a partir de 10 pontos sobre a área total do filme.

4.2.2.2 Umidade

Amostras de filmes foram cortadas com 2,5 cm de diâmetro, e pesadas juntamente com pesa-filtros em balança analítica (Shimadzu, modelo AY220). Os pesa-filtros contendo os filmes foram submetidos à secagem em estufa de circulação de ar (SOLAB, modelo SL 102/480), a 105°C por um período de 24 horas. Em seguida, filtros foram pesados novamente

quantificando a massa seca final do filme, conforme a metodologia proposta por Rhim (2002).

O conteúdo de umidade (ω) foi determinado em função da massa inicial (m_{si}) e da massa seca final (m_{sf}), conforme apresentado na Equação 1:

$$\omega = \frac{(m_{si} - m_{sf})}{m_{si}} \times 100 \quad (1)$$

Em que:

ω é a umidade relativa em porcentagem (%);

m_{si} é a massa seca inicial em gramas (g);

m_{sf} é a massa seca final em gramas (g).

O conteúdo de umidade dos filmes foi determinado em triplicata e os resultados foram expressos em média \pm desvio padrão.

4.2.2.3 Solubilidade em água

A massa de filme solubilizada em água foi determinada em triplicata de acordo com a metodologia proposta por Gontard, Guilbert e Cuq (1993).

Inicialmente, as amostras de filmes foram cortadas com 2,5 cm de diâmetro, colocadas em pesa-filtros e a massa (pesa-filtros+filme) foi quantificada em balança analítica (Shimadzu, modelo AY220).

As amostras de filmes foram transferidas para erlenmeyers onde permaneceram imersas em 50 mL de água destilada, sob agitação branda (a 125 rpm), com auxílio de uma incubadora refrigerada (Cienlab Shaker), durante 24 horas. A temperatura do teste foi de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Ao término do ensaio, as amostras foram novamente transferidas para os pesa-filtros, que então foram levados à estufa com circulação de ar (SOLAB, modelo SL 102/480) para secagem a 105°C por 24 horas.

A massa seca solubilizada foi então quantificada em balança analítica (Shimadzu, modelo AY220) após a secagem e determinadas a partir da relação com a umidade e a massa seca inicial, conforme apresentado na Equação 2:

$$S_w = \frac{m_i (1 - \omega) - m_{sf}}{m_i (1 - \omega)} \times 100 \quad (2)$$

Em que:

S_w é a quantidade de matéria solúvel em porcentagem (%);

m_i é a massa seca inicial em gramas (g);

m_{sf} é a massa seca final em gramas (g).

4.2.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR)

Os filmes com e sem LSS, previamente cortados, foram secos em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro (CaCl_2) antes da realização das análises. Os espectros de FT-IR foram obtidos com auxílio de espectrofotômetro FT-IR (Varian, modelo 640-IR, São Paulo, Brasil) provido de um módulo para leitura de Refletância Total Atenuada Universal (UATR) Pike Miracle HATR com base de cristal diamante/ZnSe e tripla reflexão. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio com Transformada de Fourier, abrangendo número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução espectro de 4 cm^{-1} . Foram realizadas doze varreduras em cada amostra.

4.2.2.5 Propriedades Mecânicas

Um texturômetro modelo TA.TX2 plus (Stable Micro Systems, Inglaterra) foi utilizado para realizar os testes de tração segundo método da ASTM D882-02 (2002) com algumas modificações quanto às dimensões dos corpos de prova. As propriedades avaliadas foram resistência à tração (σ – MPa) e alongamento na ruptura (ϵ - %). Dez corpos de prova de cada formulação foram cortados (50 mm x 20 mm). A velocidade do ensaio foi de 0,83 mm.s^{-1} e a distância inicial entre as garras de 30 mm. Antes da realização do teste de tração os filmes foram previamente condicionados a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ por 48 horas em umidade relativa de equilíbrio (URE) de $53 \pm 2\%$ (solução saturada de nitrato de magnésio, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De forma geral, os filmes apresentaram superfície lisa e homogênea, sem a presença de grumos. Os mesmos foram facilmente removidos das placas de Petri, indicando baixa aderência que poderia ocorrer em virtude de uma alta concentração de plastificante. A espessura média dos filmes variou de 112 a 264 nm.

5.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de resistência à tração (MPa) e alongamento na ruptura (%), expressos em média \pm desvio padrão, bem como a condição de cada ensaio conforme proposto pelo Planejamento Fatorial Completo 2^2 .

Tabela 2 – Propriedades mecânicas dos filmes.

Ensaio	Variáveis Codificadas e Reais		Propriedades Mecânicas	
	Glicerol	LSS	T (MPa)	ϵ (%)
1	-1 (15%)	-1 (10%)	18,6 \pm 1,15 ^a	3,55 \pm 0,30 ^c
2	1 (35%)	-1 (10%)	8,68 \pm 0,64 ^b	121,99 \pm 10,27 ^a
3	-1(15%)	1 (20%)	5,27 \pm 0,44 ^c	1,58 \pm 0,68 ^c
4	1(35%)	1 (20%)	5,36 \pm 2,68 ^c	80,60 \pm 13,78 ^b
5	0 (25%)	0 (15%)	8,49 \pm 0,63 ^{b,c}	3,29 \pm 1,46 ^c
6	0 (25%)	0 (15%)	7,53 \pm 0,40 ^{b,c}	2,63 \pm 1,04 ^c
7	0 (25%)	0 (15%)	7,78 \pm 0,91 ^{b,c}	2,49 \pm 0,87 ^c
Controle	(25%)	-	9,17 \pm 0,68 ^b	2,77 \pm 0,94 ^c

Notas:

T (MPa): resistência à tração; ϵ (%): alongamento na ruptura.

^{a,b,c} Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas no teste Tukey com 5% de significância ($p \leq 0,05$).

Fonte: Autor

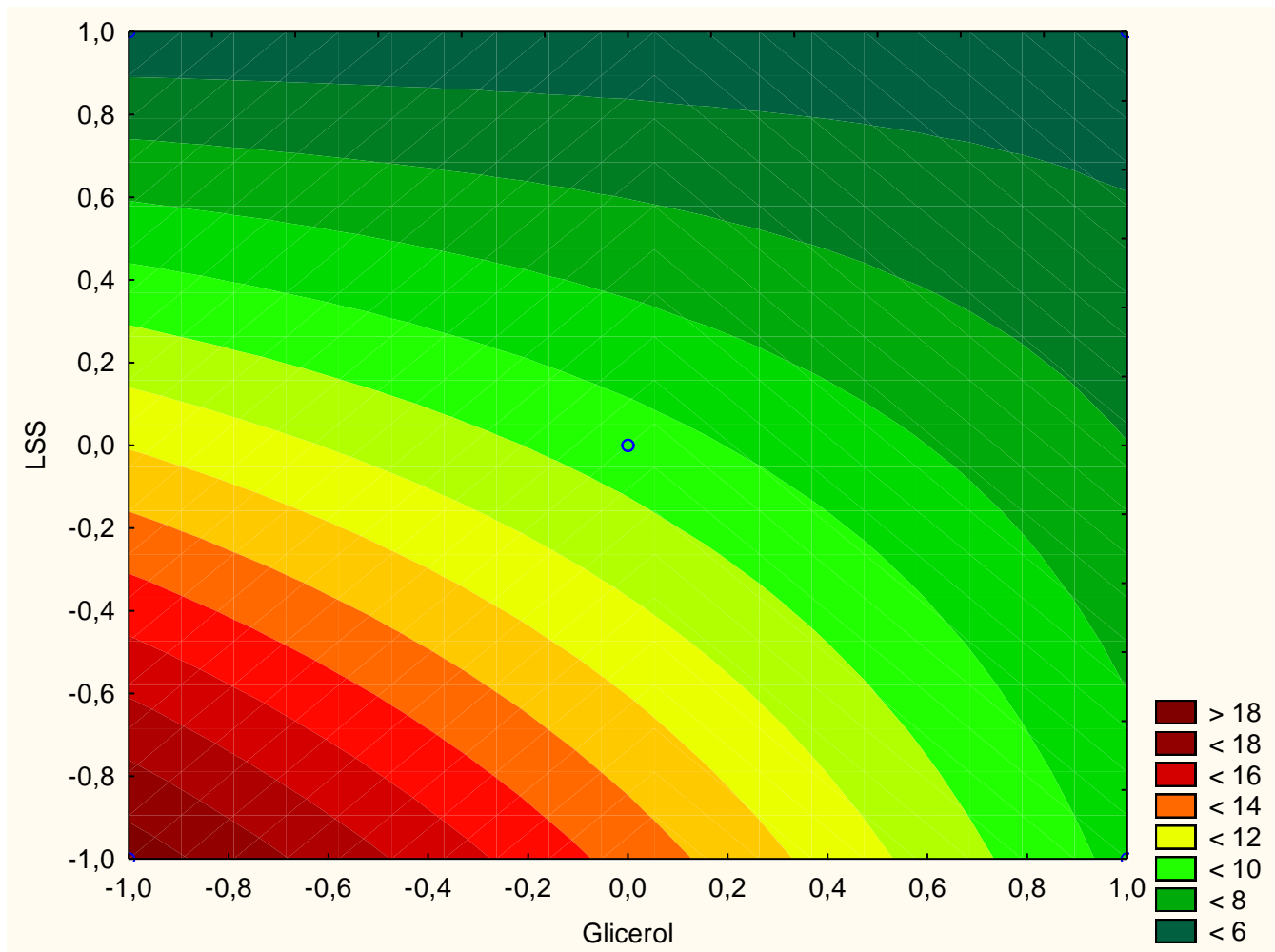
Nos resultados obtidos nas propriedades mecânicas, é possível observar que para as formulações que continham a adição de uma menor concentração de glicerol e de LSS, possuíram uma maior resistência a tração, obtendo ainda uma diferença significativa positiva grande se comparado com a formulação controle. Já as formulações com melhor propriedade de alongamento na ruptura são as que possuem uma menor concentração de LSS e uma maior concentração de glicerol, também possuindo uma diferença significativa muito grande quando comparado com a formulação controle.

O modelo matemático que melhor se ajustou aos dados experimentais de resistência à tração (T – MPa) foi o linear com duas interações apresentando um coeficiente de regressão de (R^2) de 0,99. Tanto a concentração de glicerol (X_1) quanto a de LSS (X_2) apresentaram efeito negativo significativo ($p \leq 0,05$), indicando que à medida que a concentração destas variáveis é aumentada (isoladamente), a resistência à tração do material diminui, conforme observado na Eq. (3).

$$T \text{ (MPa)} = 9,48 - 2,46X_1 - 4,16X_2 + 2,50 X_1X_2 \quad \text{Eq. (3)}$$

Os filmes produzidos com amido-PVA-glicerol-LSS segundo o planejamento proposto apresentaram-se mais resistentes quando plastificante (glicerol) e surfactante (LSS) são empregados nos níveis mais baixos, conforme observado na superfície de contorno apresentada na Figura 8.

Figura 8 – Superfície de Contorno para Resistência à Tração dos Filmes de Amido-PVA-Glicerol-LSS.



Fonte: Autor

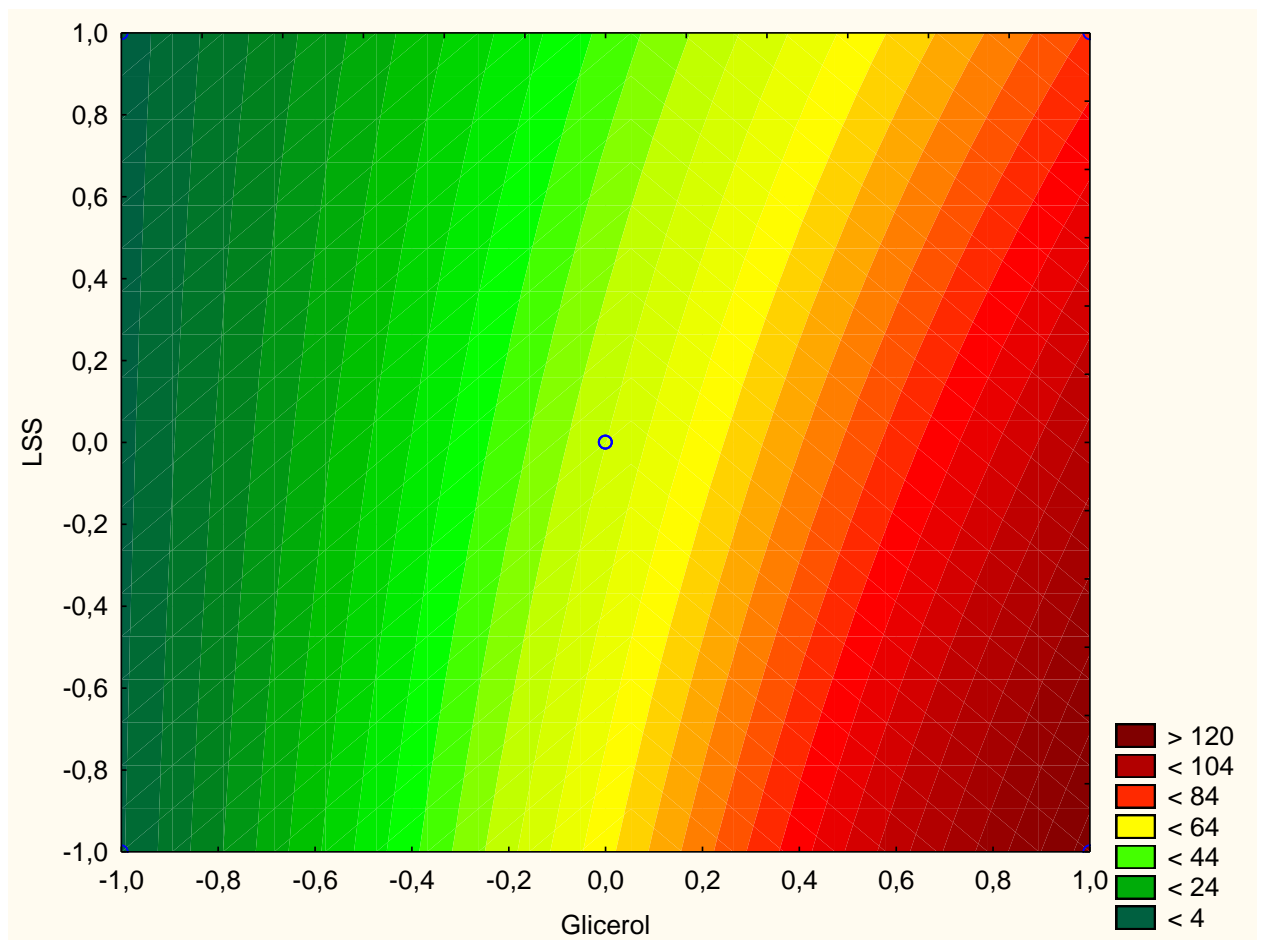
Para a variável alongamento na ruptura (ε - %), o modelo matemático (Eq. 4) que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o linear com duas interações apresentando um coeficiente de regressão (R^2) de 0,99.

$$\varepsilon (\%) = 51,93 + 49,37X_1 - 10,84X_2 - 9,86X_1 X_2$$

Eq. (4)

O efeito da concentração de glicerol (X_1) para esta variável foi positivo e significativo ($p \leq 0,05$), enquanto que o da concentração de LSS (X_2) foi negativo e significativo ($p \leq 0,05$), indicando que filmes mais flexíveis podem ser obtidos empregando plastificante em maiores concentrações e surfactante em níveis de concentração mais baixos, de acordo com o observado na superfície de contorno da Figura 9.

Figura 9 – Superfície de Contorno para Alongamento na Ruptura dos filmes de amido-PVA-Glicerol-LSS.



Fonte: Autor

Alguns autores encontrados na literatura avaliaram as propriedades mecânicas dos biofilmes a partir da adição de um ou mais surfactantes. Rodríguez et al. (2006) utilizaram os surfactates Tween 20, Span 80 e lecitina de soja, com concentrações entre 0,5% e 5% em relação ao peso inicial do amido. Andreuccetti et al. (2011) avaliou o efeito plastificante do surfactate natural lecitina que foi extraída da yucca (arbusto encontrado na América Central, e no sul dos Estados Unidos), em uma concentração de 10g a cada 100g de solução filmogênica. Villalobos et al. (2006) também compararam as diferentes propriedades obtidas nos biofilmes adicionando diferentes surfactantes, sendo estes SPAN 60, palmitato, e

intercalando misturas desses dois surfactantes em nove formulações. Já Zhong e Li (2011) utilizaram Span 80, Tween 20, e uma mistura desses dois surfactantes em uma proporção 1:1, porém não citaram as concentrações utilizadas em relação a solução filmogênica.

De acordo com Rodríguez et al. (2006), se houver glicerol na formulação a adição de surfactante em certas concentrações pode causar uma redução significativa de resistência a tração. Segundo os autores, o efeito do surfactante sobre o alongamento de filmes com glicerol depende da concentração de surfactante. Assim, a adição de uma menor quantidade de surfactante diminui a propriedade de alongamento na ruptura dos filmes. No entanto, quando a concentração de surfactante é alta, há um aumento significativo referente a essa propriedade. Isso acontece pois há um efeito sinérgico aparente entre o glicerol e os surfactantes (apenas em alta concentração), o que não foi observado no presente trabalho.

5.2 UMIDADE E SOLUBILIDADE EM ÁGUA

Os resultados de umidade e solubilidade dos filmes estão apresentados na Tabela 3 como média \pm desvio padrão. O surfactante LSS estava presente em todos filmes produzidos a partir do Planejamento Fatorial Completo 2^2 , e a solubilidade destes filmes em água foi total (100%), conforme esperado para a proposta do trabalho (entretela hidrossolúvel). No entanto, não foi possível quantificar em termos de média \pm desvio padrão esta variável. Portanto, apenas para a variável umidade foi possível ajustar um modelo matemático e uma superfície de contorno.

Tabela 3 – Umidade e Solubilidade dos filmes.

Ensaio	Variáveis Codificadas e Reais		Propriedades Mecânicas	
	Glicerol	LSS	w (%)	S _{H2O} (%)
1	-1 (15%)	-1 (10%)	5,08 \pm 0,13 ^e	-
2	1 (35%)	-1 (10%)	11,07 \pm 1,03 ^{a,b}	-
3	-1(15%)	1 (20%)	6,19 \pm 0,71 ^{d,e}	-
4	1(35%)	1 (20%)	12,00 \pm 0,03 ^a	-
5	0 (25%)	0 (15%)	9,13 \pm 0,05 ^{b,c}	-
6	0 (25%)	0 (15%)	6,23 \pm 0,43 ^{d,e}	-
7	0 (25%)	0 (15%)	11,61 \pm 1,43 ^{a,b}	-
Controle	(25%)	-	8,14 \pm 0,45 ^{c,d}	97,19 \pm 1,37

Notas:

T (MPa): resistência à tração; ϵ (%): alongamento na ruptura.

^{a,b,c}Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas no teste Tukey com 5% de significância ($p \leq 0,05$).

Fonte: Autor

Para as propriedades de umidade e solubilidade em água, a solubilidade não foi possível quantificar já que todos os filmes que continham na formulação o LSS se

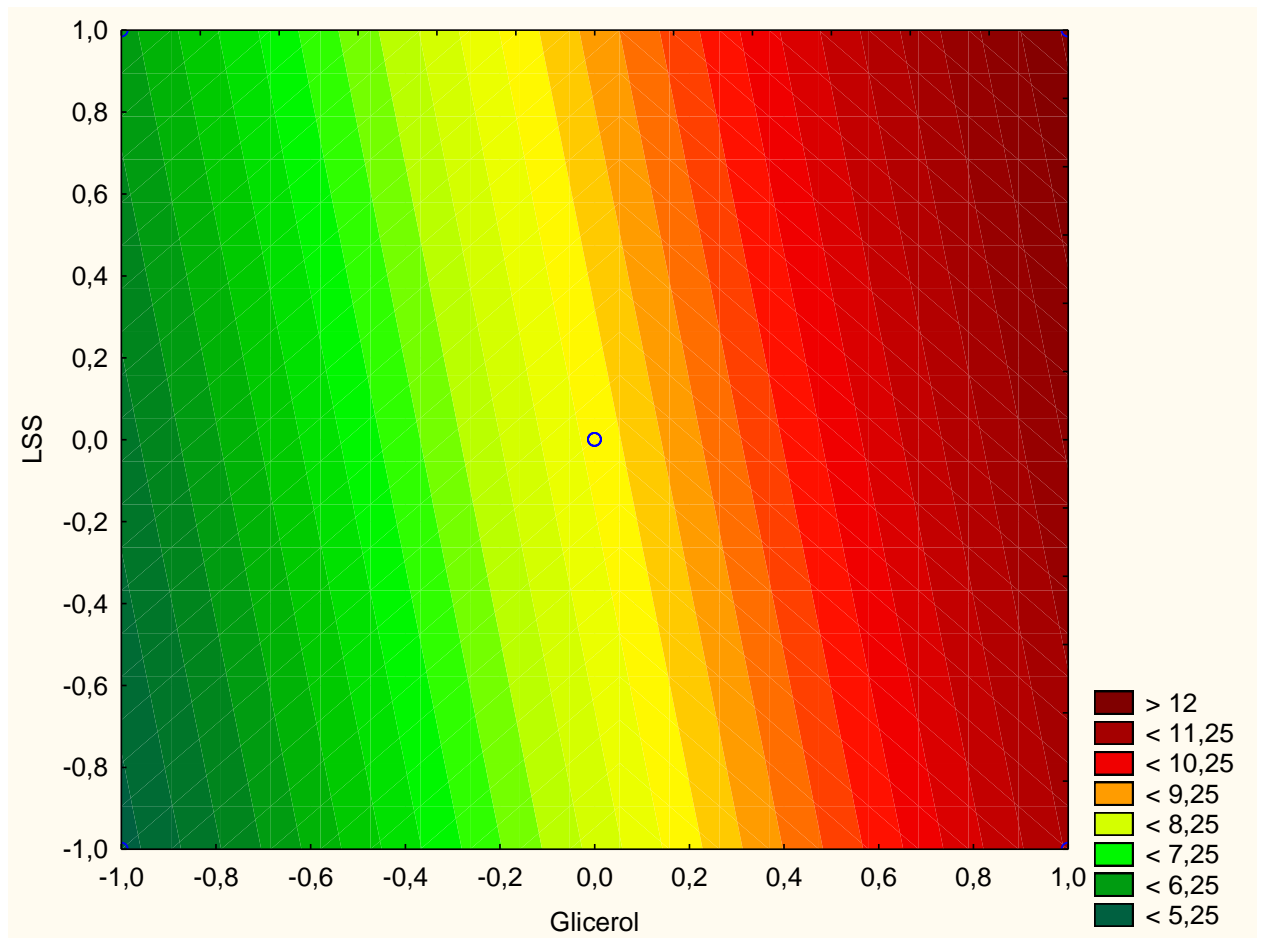
solubilizaram em água, para a umidade houve maior retenção desta nos filmes que continham maior concentração de glicerol e de LSS, possuindo uma diferença significativa quando comparado com a formulação controle.

O modelo matemático que melhor se ajustou aos dados experimentais de umidade (U - %) para os filmes produzidos a partir do Planejamento Fatorial Completo 2^2 foi o linear com duas interações, apresentando um coeficiente de regressão (R^2) de 0,71. No entanto, nenhuma das variáveis independentes (concentração de glicerol e de LSS) apresentaram efeitos significativos (Eq. 5)

$$w (\%) = 8,58 + 2,94X_1 + 0,51X_2 - 0,04X_1X_2 \quad \text{Eq. (5)}$$

Conforme observado na Figura 10, o emprego de glicerol e LSS nos maiores níveis de concentração levam a formação de filmes com menor resistência à umidade.

Figura 10 – Superfície de Contorno para Umidade dos Filmes de amido-PVA-glicerol-LSS.

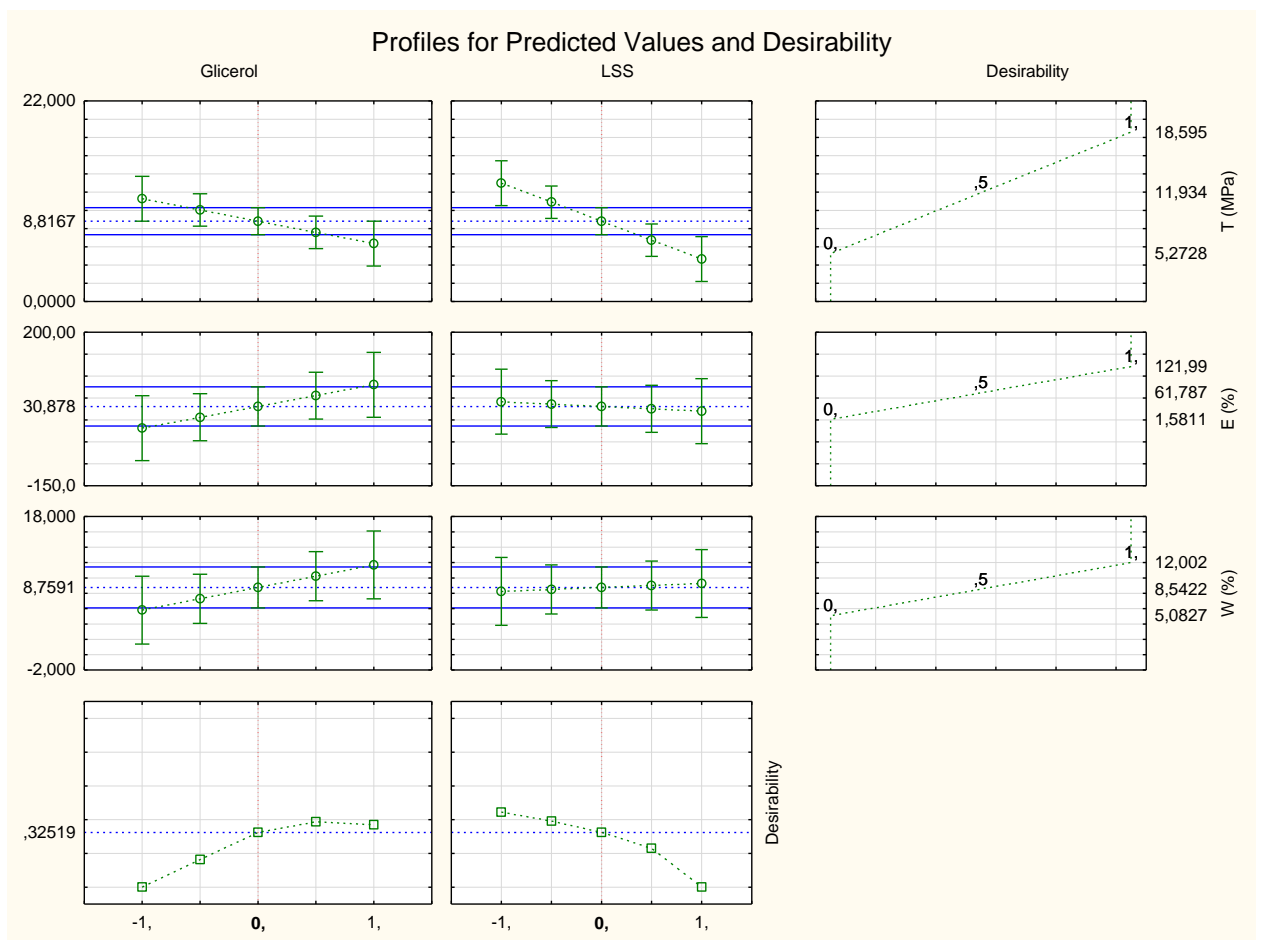


Fonte: Autor

De acordo com Andreuccetti et al. (2011), o teor de água das películas dos biofilmes diminuiu com o aumento da adição de surfactante (ANDREUC CETTI et al, 2011 apud ZHONGA; LI, 2011). Já Villalobos et al. (2006) encontrou maior redução do vapor de água nos filmes quando o surfactante mais polar foi usado (VILLALOBOS et. al, 2006 apud ZHONGA; LI, 2011). Dessa forma, segundo Zhonga e Li (2011), deve-se analisar cada caso concretamente quando se estuda propriedades de barreira e de residência à umidade de diferentes filmes mesmo possuindo matérias-primas e formulações similares.

A partir dos modelos ajustados aos resultados experimentais de resistência à tração, alongamento na ruptura e umidade foi aplicada a técnica estatística da desejabilidade. Por meio desta técnica é possível estabelecer dentro do intervalo de níveis empregado pelo Delineamento Experimental proposto qual é a formulação que atenda as especificações de otimização desejadas. No presente trabalho, todas as variáveis respostas avaliadas (resistência à tração, alongamento na ruptura e umidade) foram estipuladas e fixadas em níveis de maiores valores gerando o perfil de desejabilidade apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Perfil de Desejabilidade para o Planejamento Fatorial Completo 2².



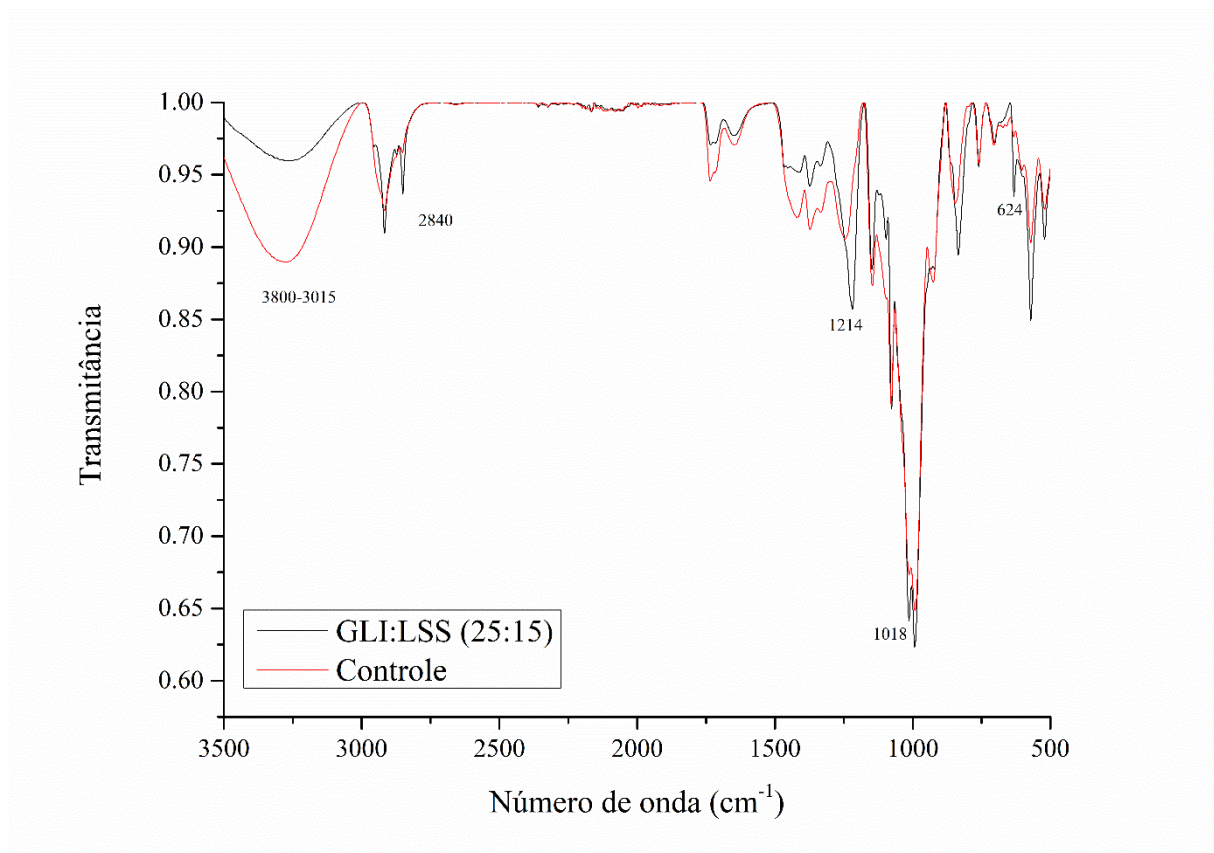
Fonte: Autor

Conforme observado na Figura 11, a formulação do ponto central atende as especificações de produzir filmes mais resistentes e flexíveis, com maior capacidade de retenção de umidade. Sendo assim, não há necessidade de retorno ao laboratório para comprovação da formulação proposta pela desejabilidade.

5.3 FT-IR-ATR

A Figura 12 apresenta os espectros de Infravermelho com Refletância Total Atenuada (FT-IR) para o filme produzido a partir da formulação do ponto central (segundo a proposta da desejabilidade) e a formulação controle.

Figura 12– Espectro de FT-IR-ATR dos filmes de amido-PVA-glicerol-LSS.



Fonte: Autor

No espectro de FT-IR-ATR, a banda assinalada entre $3500-3015\text{cm}^{-1}$, presente nos filmes com e sem LSS, refere-se aos grupos hidroxilas presentes tanto no amido quanto no PVA e no glicerol. A participação de tais hidroxilas em interações de hidrogênio justifica a forma mais alargada desta banda. Ainda nesta região de número de onda, a redução na

intensidade da banda para o filme GLI:LSS (25:15) sugere uma diminuição no número de hidroxilas disponíveis para interações de hidrogênio, e, portanto, pode-se inferir que os terminais sulfônicos do LSS estariam reagindo com estas hidroxilas.

A deformação assimétrica de grupos metila (ausente no amido) pode ser confirmada pela banda com número de onda em 2840cm^{-1} . O PVA apresenta alguns terminais metílicos nas ramificações, mas a ausência desta banda característica no filme controle, sugere que esta absorção pode ser atribuída à presença de grupos metila na extremidade apolar do LSS.

A banda em 1214cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial da ligação S=O de sulfatos orgânicos, e por esta razão estão presentes apenas no filme GLI:LSS (25:15). E com número de onda de 624cm^{-1} , está a banda referente ao estiramento S-O.

A banda com número de onda em aproximadamente 1018 cm^{-1} é referente ao estiramento C-O, presente nas moléculas de amido, polímero empregado na composição tanto do filme GLI:LSS (25:15) quanto do filme controle.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para as formulações desenvolvidas segundo o planejamento fatorial, quando se é empregado o glicerol (plastificante) e o LSS (surfactante) em níveis mais baixos, os filmes apresentam-se mais resistentes. Enquanto que filmes mais flexíveis são obtidos com o emprego de plastificantes em maiores concentrações e surfactante em níveis de concentração menores.

Não foi possível quantificar e termos de média \pm desvio padrão a solubilidade dos filmes em água pelo fato de os mesmos se solubilizarem completamente, o que é uma vantagem considerando a aplicação proposta. Para o teste de umidade, é possível dizer que maiores níveis de glicerol e LSS levam a formação de filmes com menor resistência a essa propriedade (maior retenção de umidade).

Para os resultados obtidos, chega-se a conclusão de que a formulação que possui melhores propriedades para a aplicação como entretela hidrossolúvel é a formulação do ponto central do Planejamento Fatorial Completo 2^2 , conforme proposto pela técnica estatística da desejabilidade.

A partir do espectro de FT-IR-ATR é possível sugerir que os terminais sulfônicos do LSS interagem com as hidroxilas do amido, o que possivelmente poderia contribuir para o efeito plastificante do LSS, no entanto, foi observado um efeito antiplastificante (redução na flexibilidade) quando LSS é empregado em alta concentração. Este fato pode ser justificado pela possível interação do LSS com as hidroxilas do glicerol, indisponibilizando plastificante para a formação de um material mais flexível.

Portanto, a partir dos resultados obtidos, é possível dizer que a adição do Lauril Sulfato de Sódio (LSS) pode ser favorável para a obtenção de uma entretela resistente, maleável e hidrossolúvel a partir dos filmes biodegradáveis de amido.

REFERÊNCIAS

- ALVES, Janyelle Severino. **Elaboração e caracterização de filmes finos de amido de milho e parafina**. 2009. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.
- ANDREUCCETTI, Caroline et al. Effect of surfactants on the functional properties of gelatin-based edible films. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 103, n. 2, p.129-136, mar. 2011.
- ANVISA (Org.). **Potencial carcinogênico do Lauril Sulfato de Sódio**. 2017. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/informa/parecer_lauril.htm>. Acesso em: 27 abr. 2017.
- BEATRIZ, Adilson; ARAÚJO, Yara J. K.; LIMA, Dênis Pires de. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, [s.l.], v. 34, n. 2, p.306-319, 2011.
- BRANDELERO, Renata P. H.; ALMEIDA, Fábio M. de; ALFARO, Alexandre. The Microstructure and Properties of Starch- Polyvinyl Alcohol- Alginate Films with Copaiba and Lemongrass oils. **Química Nova**, [s.l.], p.910-916, 2015.
- CAVALCANTE JÚNIOR, Cícero Jataí. **Síntese de um Processo de Conversão de Glicerol em Propileno Glicol utilizando o Software Hysys**. 2010. 64 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Química, Síntese de Um Processo de Conversão de Glicerol em Propileno Glicol Utilizando O Software Hysys, Fortaleza, 2010.
- CEREDA, Marney Pascoli. Amidos modificados. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 30, n. 1, 1996.
- CHIELLINI, Emo et al. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 28, n. 6, p.963-1014, jun. 2003.
- CIACCO, C. F.; CRUZ, R. **Fabricação de amido e sua utilização**. Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, São Paulo, 1982.
- DALTIN, Décio. **Tensoativos: Química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011. 327 p.
- GOMES, Alini Fernanda. **Avaliação do efeito do sorbitol e do glicerol nas características físicas, térmicas e mecânicas da película e do hidrogel de amido de milho reticulado com glutaraldeído**. 2014. 82 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.
- GONTARD, N; GUILBERT, S; CUQ, J, L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*, v.58, n.1, p.206-211, 1993.

GUIMARÃES, Mario et al. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 70, p.72-83, ago. 2015.

HENRIQUE, Celina Maria; CEREDA, Marney Pascoli; SARMENTO, Silene Bruder Silveira. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, p.231-240, mar. 2008.

MALI, Suzana et al. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 56, n. 2, p.129-135, jun. 2004.

MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria Victória Eiras; YAMASHITA, Fábio. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p.137-155, mar. 2010.

MALI, Suzana et al. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 19, n. 1, p.157-164, jan. 2005.

MORAES, I. C.; SILVA, G. G. D.; HABITANTE, A. M. Q. B.; BERGO, P. V. A.; SOBRAL, P. J. A. **Ciência e Tecnologia Alimentícia**. v 3, p 738, 2008.

MORO, Thaísa de Menezes Alves et al. Efeito Plastificante do Glicerol nas propriedades físicas de bioplásticos de amido de Maracujá. In: **VII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio**. São Carlos, 2013. p. 146 - 148.

RAHMAT, Norhasyimi; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi; MOHAMED, Abdul Rahman. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 14, n. 3, p.987-1000, abr. 2010.

RODRÍGUEZ, Maria et al. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. **Food Research International**, [s.l.], v. 39, n. 8, p.840-846, out. 2006.

SHI, Rui et al. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 74, n. 4, p.763-770, nov. 2008.

SHIMAZU, Angélica Aimoto; MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria Victória Eiras. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. In: **Semina: Ciências agrárias**, Londrina, 2007. p. 79 - 88.

SILVA, Washington da. **Elaboração e caracterização de biofilmes obtidos de diferentes fontes de amido**. 2005. 80 f. Monografia (Especialização) - Curso de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.

SOUZA, Karina Aparecida de Freitas Dias de; NEVES, Valdir Augusto. **Pesquisa de Polissacarídeo: Uma reação com o Iodo**. Disponível em:

<http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/praticas_ch/teste_amido.htm>. Acesso em: 17 abr. 2017.

SPECIAL, Pharma. **Álcool Polivinílico**. 2017. Disponível em: <http://www.laboratorionutramedic.com.br/site/public_images/produto/8f37a424daf30dd2af64ec74c2cade0d.pdf>. Acesso em: 27 abr. 2017.

TAVARES, Mariane Alves. **Amido, álcool polivinílico e ácidos carboxílicos na produção de biofilms**. 2013. 45 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnologia em Processos Químico, Universidade Tecnológica Federal do Parana, Apucarana, 2013.

VILLALOBOS, Ricardo et al. Effect of surfactants on water sorption and barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 20, n. 4, p.502-509, jun. 2006.

ZHONG, Yu; LI, Yunfei. Effects of surfactants on the functional and structural properties of kudzu (*Pueraria lobata*) starch/ascorbic acid films. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 85, n. 3, p.622-628, jun. 2011.