

ANÁLISE DO PROCESSO DIFUSIVO DE FILMES DE QUITOSANA CONTENDO ÓLEO DE PALMEIRAS (ARACACEAE) DO CERRADO BRASILEIRO

Analysis of the diffusive process of films of chitosan containing oil of palmeiras (Aracaceae) of cerrado brazilian

Igor Brumano Coelho Amaral¹

Sônia Ribeiro Arrudas²

Juliana Rocha de Meira³

Arlete Barbosa Reis¹

Resumo: A *Mauritia flexuosa* L.f., popularmente conhecida como “buriti” e a *Acrocomia aculeata*, conhecida como “macaúba”, são espécies da família *Arecaceae*, ricas em ácidos graxos monoinsaturados e ambas encontradas no Cerrado Brasileiro. Possuem diversas aplicações desde antioxidantes, cicatrizantes, plastificantes, produção de biocombustíveis, coadjuvantes em emulsões, dentre outras. A quitosana é um polímero natural obtido a partir de resíduos da indústria pesqueira que, quando acrescidos de ácidos graxos, formam filmes e emulsões com características distintas podendo ser utilizados em setores diversos, como fármacos, embalagens e proteção a produtos. **Objetivo:** Foi realizado o estudo da difusão de filmes de quitosana contendo óleos vegetais de buriti e macaúba. **Metodologia:** No presente trabalho, foram produzidos três tipos de filmes a partir do biopolímero quitosana: FQ, FQB e FQM, correspondendo aos filmes de quitosana, filmes emulsionados de quitosana e óleo de buriti e filmes de quitosana e óleo de macaúba, respectivamente. Os filmes foram caracterizados quanto à solubilidade, permeabilidade ao vapor d’água, difusão e microscopia eletrônica de varredura (MEV). **Resultados:** Foi possível concluir que houveram diferenças estatisticamente significativas entre a amostra FQM e as amostras FQB e FQ, destacando as amostras. FQM. **Conclusão:** Embora a amostra FQM tenha demonstrado maior solubilidade e permeabilidade ao vapor d’água, apresentou também menor coeficiente de difusão, que pode estar relacionado à interação dos ácidos graxos monoinsaturados presentes no óleo de macaúba e sua interação com o biopolímero quitosana.

Palavras-chave: Biopolímeros; Quitosana; Buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.); Macaúba (*Acrocomia aculeata*); Difusão (Lei de Fick).

1 Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – ICT/UFVJM - Campus JK-Diamantina/MG.

2 Universidade Estadual de Montes Claros - UNIMONTES.

3 Instituto Federal do Norte de Minas Gerais - IFNMG/Campus Diamantina/MG.

Autor para correspondência: Arlete Barbosa Reis.

E-mail: arlete.reis@ict.ufvjm.edu.br

Artigo recebido em: 28/10/2017.

Artigo aceito em: 09/11/2017.

Artigo publicado em: 22/12/2017.

Abstract: *Mauritia flexuosa* L., commonly known as “buriti” and *Acrocomia aculeata*, known as “macaúba”, are species of the family Arecaceae, rich in monounsaturated fatty acids and both found in the Brazilian Cerrado. They have diverse applications from antioxidants, cicatrizantes, plasticizers, production of biofuels, coadjuvantes in emulsions, among others. Chitosan is a natural polymer obtained from fishery residues that, when added with fatty acids, form films and emulsions with different characteristics and can be used in different sectors, such as pharmaceuticals, packaging and product protection. **Methodology:** *In the present work, three types of films were produced from the chitosan biopolymer: FQ, FQB and FQM, corresponding to chitosan films, emulsified films of chitosan and buriti oil and films of chitosan and macaúba oil, respectively. The films were characterized as solubility, water vapor permeability, diffusion and scanning electron microscopy (SEM).* **Results:** *It was possible to conclude that there were statistically significant differences between the FQM sample and the FQB and FQ samples, highlighting the samples. FQM.* **Conclusion:** *Although the FQM sample showed greater solubility and water vapor permeability, it also presented a lower diffusion coefficient, which may be related to the interaction of the monounsaturated fatty acids present in the macaúba oil and its interaction with the chitosan biopolymer.* **Keywords:** *Biopolymers. Chitosan. Buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.). Macaúba (*Acrocomia aculeata*). Diffusion (Fick's Law).*

Keywords: *Biopolymers; Chitosan; Buriti(*Mauritia flexuosa* L.f.); Macaúba(*Acrocomia aculeata*); Diffusion(Fick's Law).*

INTRODUÇÃO

Polímeros são considerados biodegradáveis quando a degradação é resultante da atividade microbiana de fungos, bactérias e algas, gerando água, CO₂, CH₄, componentes celulares e outros produtos.¹ Um biopolímero de destaque é a quitosana, constituída por uma sequência linear de açúcares monoméricos β-(1-β-4)2-acetamido-2-deoxi-D-glicose (N-acetilglicosamina) e glicosamina proveniente da desacetilação da quitina², um polissacarídeo que exhibe numerosas propriedades físico-químicas e biológicas, com capacidade de inibir o desenvolvimento de alguns micro-organismos³ e aplicações em diferentes campos: agricultura, cosméticos, alimentos, médico-farmacêuticos.

Além do baixo custo, o biopolímero quitosana é renovável, biodegradável e bioabsorvível, tendo como vantagem adicional o fato de gerar produtos de fácil degradação e que não são tóxicos, imunogênicos ou carcinogênicos. Estas características demonstram o grande potencial sócio-econômico-ambiental como matéria-prima barata e ambientalmente correta.⁴ É capaz de formar filmes resistentes, de difícil rompimento, o que a torna potencial substituto aos polímeros sintéticos em diferentes campos industriais, como, por exemplo, no setor de embalagens.⁵ Nesse setor, a aplicação de revestimentos à base de polímeros naturais de filme de quitosana e filmes emulsionados de quitosana apresenta-se como alternativa à substituição de polímeros sintéticos, podendo ser considerado o como alternativa nova e vantajosa para substituição de revestimentos sintéticos comumente utilizados em embalagens celulósicas, podendo substituir parcialmente os papéis kraft revestidos comerciais, que aplicam filmes de polímeros sintéticos.⁶

Os polímeros atuam como surfactantes macromoleculares em emulsões, pois apresentam a característica de estabilizar, formando filme viscoelástico na interface óleo-água. A formação deste depende de interações não covalentes, como as ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e eletrostáticas, e ligações covalentes entre as moléculas.⁷

A quitosana é caracterizada como um biopolímero hidrofílico, não apresentando barreira eficiente à umidade, principalmente por conter grupos polares que permitem a formação de ligações de hidrogênio, absorvendo água do ambiente. Assim a presença de vapor d'água na matriz polimérica altera a permeação de gases, onde a alta sorção de água provoca maior taxa de permeação, uma vez que a molécula de água atua como plastificante na matriz filmogênica e aumenta o volume livre do polímero.⁸

No cerrado brasileiro, inúmeras espécies possuem em na composição concentrações expressivas de ácidos graxos, a exemplo dessas espécies, podem-se citar as da família *Arecaceae*: o buriti e a macaúba.

Mauritia flexuosa L.f., popularmente denominada buriti é uma palmeira da família *Arecaceae* encontrada em todo o território brasileiro e principalmente nos biomas da Amazônia e Cerrado.⁹ O óleo de buriti é rico em ácidos graxos monoinsaturados, e se assemelha ao de outras oleaginosas de grande valor comercial como óleo de oliva, canola e amendoim.¹⁰ Devido a composição fenólica tem despertado interesse como antioxidante, cicatrizante, fotoprotetor e antimicrobiano natural.¹¹ Além disso, os materiais produzidos com óleo de buriti apresentam, além de um melhor efeito plastificante, uma maior suscetibilidade à degradação no solo.¹²

A macaúba espécie de palmeira arbore-

cente, espinhosa, com mais de 16 metros de altura, também pertencente à família *Arecaceae*, pode ser encontrada nas regiões tropicais e subtropicais das Américas.¹³ São múltiplas as possibilidades de utilização da macaúba, mas o crescente interesse se dá pelo potencial oleífero que pode ultrapassar quatro mil litros por hectare quando cultivada, uma vez que apresenta até 55,6% de óleo por fruto, esse óleo obtido principalmente da amêndoa e da polpa com aplicação tanto no setor energético como no não energético.^{14, 15}

Como resultado da interação entre moléculas de polissacarídeos e ácidos graxos é possível se obterem as emulsões, sistemas coloidais heterogêneos com pelo menos um líquido imiscível disperso em outro na forma de pequenas partículas, envolvidas por filme contínuo de surfactante, que estabiliza a fase emulsionada (não contínua), evitando a floculação e coalescência.¹⁶ No âmbito desse contexto, a difusão é o processo que governa a mistura entre os reagentes e permite o controle da concentração de moléculas e/ou células no espaço e no tempo, garantindo o desenvolvimento de processos facilmente reprodutíveis.¹⁷

O processo de permeação aos gases e vapores de água por meio dos filmes, ocorre através dos espaços intermoleculares da matriz polimérica, e considera-se que acontece em diferentes etapas, primeiramente, a sorção e solubilização do permeante na superfície do material, seguindo de difusão do permeante através do material devido à ação de gradiente de concentração, e, por fim, a desorção e evaporação do permeante na outra face do material.¹⁸ Um filme que tem ausência de rachaduras ou orifícios, o principal caminho para os gases e vapores de água é pela difusão molecular, que compreende a abertura de espaço vazio entre os segmentos das cadeias dos polímeros, devido às oscilações dos segmentos, seguido do deslocamento do permeante dentro do espaço vazio.¹⁸

No presente trabalho foram produzidos filmes emulsionados de quitosana 2% (em massa), filmes emulsionados de quitosana com adição de óleo de buriti 2% (em massa), e filmes emulsionados de quitosana com adição de óleo de macaúba 2% (em massa), com o objetivo de caracterizar o comportamento do processo difusivo, segundo a Lei de Fick, dos filmes produzidos em escala laboratorial. Para tanto, foram realizadas análises, solubilidade, permeabilidade ao vapor d'água, processo difusivo segundo a Lei de Fick e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

METODOLOGIA

Os materiais utilizados foram: quitosana (PADETEC), ácido acético, óleo de buriti, óleo de macaúba. Abaixo seguem as etapas para a realização dos ensaios.

Solubilização da quitosana

A solução filmogênica de quitosana foi preparada por dispersão de 2% de quitosana (em massa) em ácido acético aquoso sob agitação contínua. A quantidade estequiométrica de ácido acético foi calculada a partir do peso da amostra, levando em consideração o grau de acetilação da quitosana (DA = 18%), para obter a protonação de todos os grupos NH_2 . A solução foi agitada até a quitosana ser totalmente dissolvida.

Emulsão de quitosana

A solução filmogênica emulsionada de quitosana 2% foi obtida pela adição 2g de quitosana (em massa) em 100 mL de solução aquosa ácida de ácido acético (1%), submetida a agitação magnética contínua à temperatura ambiente durante 60 mi-

nutos. Em seguida a solução foi emulsionada à 60 °C em agitador mecânico (Fisaton Mod.713D, São Paulo, Brasil), a 5.000 rpm por 10 minutos. Desta forma, obteve-se a solução filmogênica padrão.

Emulsão de quitosana contendo óleo de buriti

A partir da solução padrão foi adicionado à solução filmogênica o óleo de buriti, extraído pelo método de prensagem à frio. A solução foi então emulsionada à 60 °C em agitador mecânico (Fisaton Mod.713D, São Paulo, Brasil), a 5.000 rpm por 10 minutos. Desta forma, obteve-se a solução filmogênica de quitosana e buriti.

Emulsão de quitosana contendo óleo de macaúba

A partir da solução padrão foi adicionado à solução filmogênica o óleo de macaúba, extraído

pelo método de prensagem à frio. A solução foi, da mesma maneira, emulsionada à 60 °C em agitador mecânico (Fisaton Mod.713D, São Paulo, Brasil), a 5.000 rpm por 10 minutos. Desta forma, obteve-se a solução filmogênica de quitosana e macaúba.

Formação do filme

As soluções filmogênicas foram distribuídas em placas acrílicas planas (13,5 ± 3,5 cm) e secas à temperatura ambiente. Após a secagem (à temperatura ambiente), os filmes foram retirados das placas e reservados. No presente trabalho, foram produzidos filmes de quitosana 2% intitulados “FQ”, filmes de quitosana 2% com adição de óleo de buriti 2% intitulados “FQB” e filmes de quitosana 2% com adição de óleo de macaúba 2% intitulados “FQM” (Tabela 1).

Tabela 1 - Diferentes concentrações de filmes de quitosana.

Formulação	Concentração % (massa)			Nomenclatura
	Quitosana	Óleo de Buriti	Óleo de Macaúba	
Quitosana	2	-	-	FQ
Quitosana + Óleo de Buriti	2	2	-	FQB
Quitosana + Óleo de Macaúba	2	-	2	FQM

Análise de solubilidade em água

A análise foi realizada segundo¹⁹, onde, as amostras foram cortadas nas dimensões (1cm X 2cm, armazenadas sob UR = 0% durante 7 dias. Passado esse período, as amostras foram submersas em 80 mL de água, mantidas à temperatura ambiente, sob agitação contínua (200 rpm) durante o intervalo de 1 hora. Após esse intervalo, as amostras foram recolhidas e expostas à secagem (60 °C), até

alcançar constante. As análises foram realizadas em triplicata e o resultado da solubilidade foi expresso em porcentagem, de acordo com a Equação (1).

$$\text{Solubilidade}(\%) = \frac{\text{peso}_{\text{inicial}} - \text{peso}_{\text{final}}}{\text{peso}_{\text{inicial}}} \times 100\% \quad (1)$$

Análise de espessura

Após a formação dos filmes, foi realizada a análise de espessura. A análises de espessura foi realizada pela média de cinco pontos em cada uma

das 10 amostras utilizadas no estudo de difusão, realizado nos filmes emulsionados produzidos no presente trabalho. Para tanto, foi utilizado um micrômetro (Mitutoyo), onde as leituras foram realizadas em dez repetições e o resultado foi expresso em milímetros.

Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada pelo método ASTM E96-95²⁰, que corresponde a técnica gravimétrica, onde as amostras são afixadas na parte superior de um recipiente contendo o dessecante (Sílica gel). Cinco sistemas de condicionados à temperatura ambiente e uma relativa controladas (25 °C e 75%, respectivamente). A massa final foi obtida após cinco dias de estocagem do sistema, e então foi determinado o valor de massa adquirida, correspondente a diferença entre a massa inicial e a massa final do sistema. A permeabilidade ao vapor de água foi obtida através da equação 1. As análises foram realizadas em triplicata e o resultado foi expresso em gmm/hm²kPa.

$$PVA = \frac{\Delta m \times \text{espessura}_{\text{filme}}}{A_{\text{amostra}} \times \Delta t \Delta p} \times 100\% \quad (2)$$

Onde, Δm corresponde a massa ganha; A_{amostra} é a área do filme; Δp é a diferença de pressão parcial através do filme; Δt é média do tempo de realização do experimento.

Análise de Difusão (Lei de Fick)

Para obter o coeficiente de difusão do vapor de água através do filme, uma solução da equação de difusão deve ser comparada com medidas da umidade adsorvida pelo filme. As condições de contorno são os valores da concentração de umidade em ambas as superfícies do filme durante os experimentos.

No presente trabalho, primeiramente os

filmes foram mantidos em planos verticais em um dessecador com 75% de umidade relativa (solução saturada de NaCl) por um período de tempo determinado de acordo com a estabilidade dos filmes em difundir a umidade do meio. Foram realizados os estudos dos processos difusivos em amostras de filmes emulsionados de quitosana, filmes emulsionados de quitosana contendo óleo de buriti e em amostras de filmes emulsionados de quitosana com adição de óleo de macaúba. Cada amostra foi estudada em dez repetições.

O fluxo de umidade é unidimensional na superfície das superfícies da amostra. A variável X mede a penetração da umidade no filme. A origem de X é o interior das duas superfícies da amostra. Assim, essas superfícies correspondem às coordenadas:

$$X = \pm L/2 \quad (3)$$

A equação linear diferencial parcial para a difusão unidimensional da umidade através dos filmes em.²¹

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

Onde, $C = C(x, t)$ são as concentrações de umidade, D é o coeficiente de difusão assumido constante, t é o tempo. As condições iniciais e de contorno são, respectivamente.

$$C(x, 0) = C_0 \quad (5)$$

e

$$C(x = \pm L/2, t) = C_s \quad (6)$$

Onde, C_0 é a concentração inicial de umidade e C_s é a concentração de umidade nas superfícies dos filmes produzidos neste experimento.

A equação (2) é separável e pode ser resolvida pelo método da série de Fourier²¹, resultando. A resolução de (2), satisfaz as concentrações, expressas nas equações (7) e (8), respectivamente:

$$C(x, t) = C_0 + (C_s C_0) x \left[1 - \sum_{n=0,1,2,\dots} A_n \cos(K_n x) \exp(-DK_n^2 t) \right] \quad (7)$$

$$\text{Onde } A_n = \frac{4(-1)^n}{LK_n} \text{ e } K_n = \frac{(2n+1)\pi}{L}$$

A quantidade total de umidade adsorvida após um tempo t é dada por:

$$M(t) = \int_{-L/2}^{+L/2} C(x, t) dx = M_0 + (M_s - M_0) x \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0,1,2,\dots} \frac{\exp(-DK_n^2 t)}{(2n+1)^2} \right] \quad (8)$$

Onde M_0 é a massa inicial do filme, M_s é a massa no estado estacionário (ou em equilíbrio) e S representa a área de cada superfície externa das amostras de filmes de produzidos neste experimento. Para determinar o coeficiente de difusão introduzimos uma variável de massa relativa definida por

$$\mu(1t) = \frac{M(t) - M_0}{M_s - M_0} \quad (9)$$

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de MEV foi realizada nas amostras FQ, FQB e FQM, onde, os filmes foram fixados num mesmo *stub* e metalizados com íons ouro/paládio por 90 s. A fixação metálica foi feita sob vácuo, por condutividade elétrica, durante 3 minutos. As imagens foram capturadas em microscópio eletrônico de varredura, voltagem de 15V, equipamento CamScan-3200 LV Shimadzu-Japão.

RESULTADOS

As amostras FQ, FQB e FQM foram analisados quanto à formação da matriz filmogênica, homogeneidade e coloração. De onde pôde-se concluir que tanto os filmes FQ quanto os filmes FQB e FQM formaram uma matriz filmogênica homogênea. Quanto à coloração, os filmes FQ apresentaram coloração amarelada/transparente, os filmes FQB apresentaram coloração amarelo mostarda e,

os filmes FQM apresentaram coloração amarelada/opaca (Figura 1-a, 1-b e 1-c).

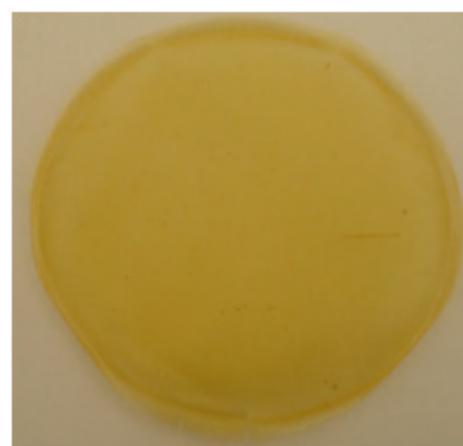
Figura 1. a-Fotos dos filmes de quitosana (FQ); b-filmes de quitosana contendo óleo de buriti (FQB) e c-filmes de quitosana contendo óleo de macaúba (FQM).



1a. FQ



1b. FQB



1c. FQM

Análise de solubilidade

A análise de solubilidade foi realizada de acordo com.¹⁹ Onde foi possível verificar diferenças entre as amostras estudadas no presente trabalho. De forma mais acentuada, para as amostras FQM, cujo percentual de solubilidade em água foi duas vezes maior que o percentual de solubilidade apresentado nas amostras FQ e FQB, conforme ilustra a Tabela 2.

Tabela 2 - Média da solubilidade (%) das amostras FQ, FQB e FQM.

Amostras	Solubilidade (%)
FQ	2,22 ^a
FQB	2,11 ^a
FQM	4,37 ^b

a-b: As médias na mesma coluna com sobrescritos diferentes significativamente ($p \leq 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água é a medida da facilidade com que um material pode ser penetrado pelo vapor de água. A Norma ASTM E96-05²⁰ define permeabilidade como a taxa de transmissão de vapor de água através da unidade de área do material plano, a uma determinada espessura, induzida pela diferença de pressão de vapor entre duas superfícies específicas, sob condições de temperatura definidas. É um método gravimétrico que envolve a vedação do filme a ser testado em uma cápsula, parcialmente, cheia de água ou solução saturada de sal (método da água) ou dessecante (método do dessecante), o que deixa um espaço de ar entre o filme e a solução de água, sal saturado ou dessecante. Em seguida, a cápsula é colocada em um ambiente com temperatura e umidade relativa controlada e a mudança de peso com o tempo, deve ser acompanhada para determinar o estado de fluxo estável de água para o filme. O fluxo é dividido pela

diferença de pressão parcial sobre o filme durante o teste e multiplicado pela sua espessura para calcular os valores de PVA (permeabilidade de vapor de água) do filme.²⁰

Conforme ilustra a Tabela 3, houve um aumento da permeabilidade ao vapor d'água tanto para as amostras FQB quanto para as amostras FQM, quando comparadas às amostras FQ. Ambas apresentaram diferenças estatisticamente significativas da ordem de 3 e 4 vezes maior permeabilidade para as amostras FQB e FQM, respectivamente, quando comparadas às amostras FQ.

Tabela 3 - Média da análise de permeabilidade ao vapor de água.

Amostras	Permeabilidade ao vapor d'água (gmm/hm ² Kpa)
FQ	0,8318 ± 0,088 ^a
FQB	3,7037 ± 0,077 ^b
FQM	4,8918 ± 0,213 ^c

a-b: As médias na mesma coluna com sobrescritos diferentes significativamente ($p \leq 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Análise Matemática – Coeficiente de Difusão

Para o cálculo do Coeficiente de Difusão e do ganho de massa teórica ($C_s - C_0$) os resultados com distribuição mais esparsa foram excluídos, sendo identificados pela linearidade em relação à distribuição dos dados da primeira medição a medição com valor máximo de ganho de massa. Para as amostras de FQ, o ponto máximo (PM) foi de 144h, para as FQB, de 120h e para as FBM, de 48h, como podem ser vistos na Figura 2.

De acordo com as análises de tendência, para as amostras FQ foram excluídos os valores de FQ3 e FQ9; para as amostras de FQB foram excluídos os valores de FQB3, FQB7 e FQB8; por sua vez, nas amostras FQM se excluíram os valores de FQM1 e FQM2. Um ajuste aos dados da Equação 7 resulta nos coeficientes de difusão $D_{FQ} = -2,08 \times 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $D_{FQB} = -2,37 \times 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ e $D_{FQM} = -6,87 \times 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

¹ para os filmes emulsionados FQ, FQB e FQM, respectivamente. A Tabela 4 ilustra a massa de água obtida por filmes emulsionados FQ, FQB e FQM, mantidos a 25° C, 75% de umidade relativa. No estado estacionário alcançado após as 144 horas para FQ, 120h horas para FQB e 48h para FQM. O experimento foi realizado em 10 repetições para cada grupo amostral.

Figura 2a - Gráfico da massa normalizada $\mu(t)$ das amostras FQ.

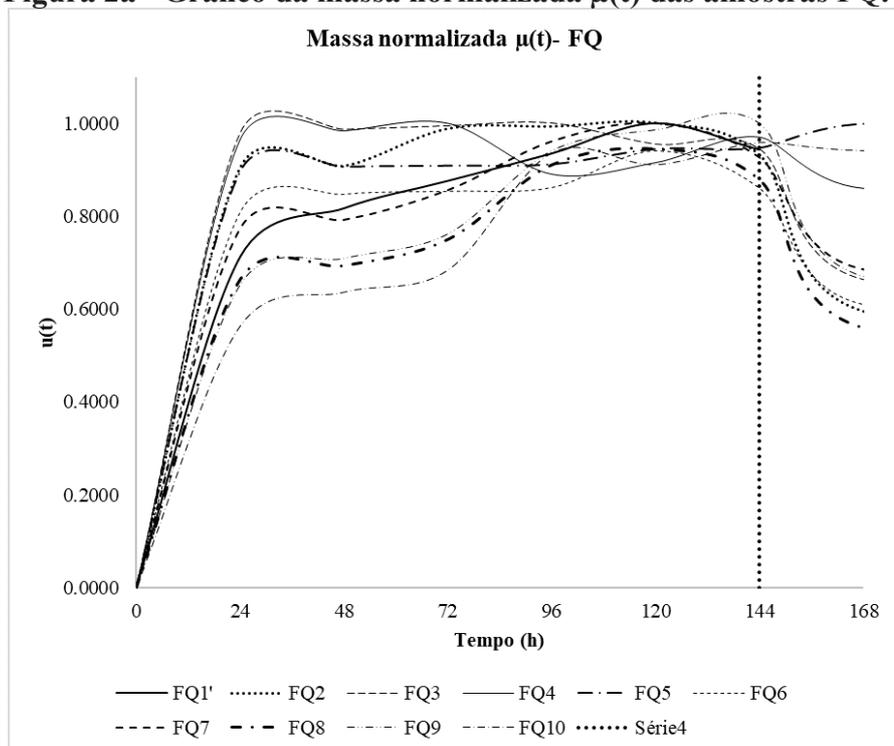


Figura 2b - Gráfico da massa normalizada $\mu(t)$ das amostras FQB.

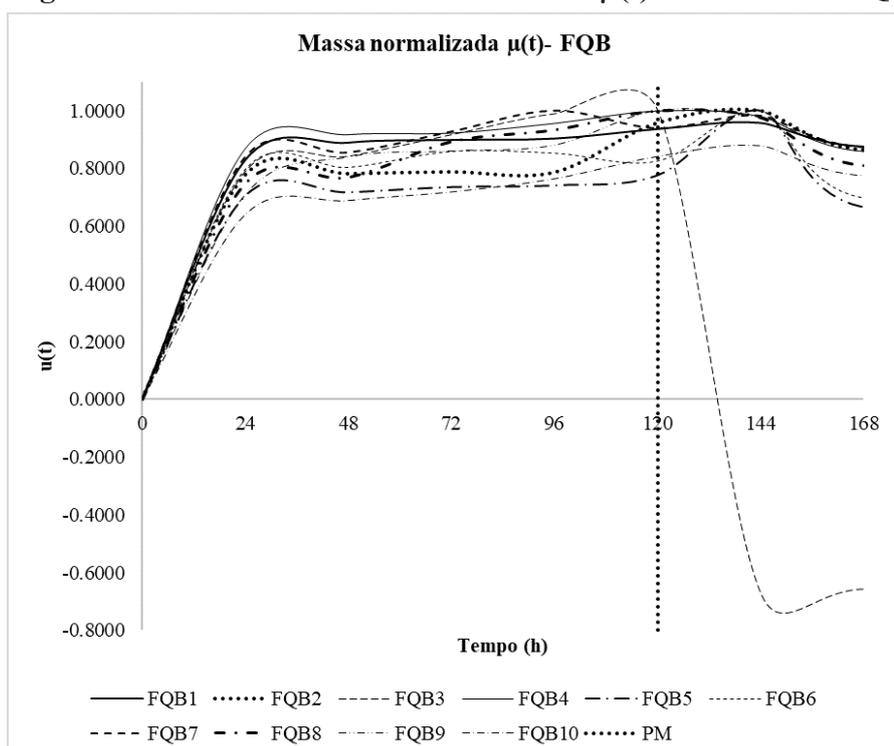
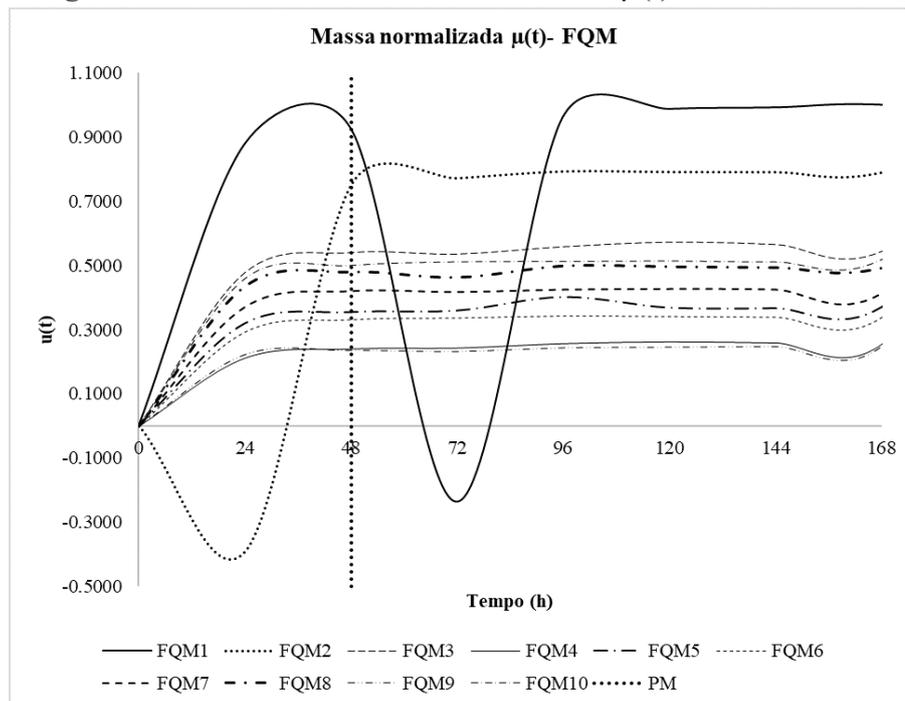


Figura 2c - Gráfico da massa normalizada $\mu(t)$ das amostras FQM.**Tabela 4 - Valores médios da massa relativa obtida $\mu(t)$.**

Amostras	$\mu(t)$	Média
FQ		0,6566 ^a
FQB		0,4970 ^b
FQM		0,7671 ^a

a-c: As médias na mesma coluna com sobrescritos diferentes significativamente ($p \leq 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Os resultados de ganho de massa teórica dos filmes produzidos no presente trabalho podem ser obtidos no estado estacionário, que também é a condição de limite, e é dado por $C_s - C_0$, conforme ilustra a equação 10.

$$C_s - C_0 = \frac{M_s - M_0}{SL} \quad (10)$$

A massa média adsorvida no estado estacionário para os filmes FQ, FQB e FQM é mostrada na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores médios da massa adsorvida no estado estacionário $CS - C0$.

Amostras	$CS - C0$ (kg m ⁻³)	Média
FQ		312,87 ^a
FQB		219,81 ^b
FQM		264,67 ^c

a-c: As médias na mesma coluna com sobrescritos diferentes significativamente ($p \leq 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Dessa forma, o fluxo de umidade é unidimensional na superfície das superfícies da amostra. A variável x mede a penetração da umidade no filme. A origem de x é o meio das duas superfícies da amostra. Assim, essas superfícies correspondem às coordenadas $x = \pm L/2$. A equação linear diferencial parcial para a difusão unidimensional da umidade através dos filmes produzidos, conforme Equação 4²¹ (Tabela 6).

Tabela 6 - Média da espessura e do Coeficiente de Difusão de FQ, FQB e FQM.

Amostras	Coeficiente de Difusão(m ² s ⁻¹)
FQ	-2,08.10 ⁻¹⁵ a
FQB	-2,37.10 ⁻¹⁵ b
FQM	-6,87.10 ⁻¹⁵ c

a-c: As médias na mesma coluna com sobrescritos diferentes significativamente ($p \leq 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Onde, $C = C(x, t)$ são as concentrações de umidade, D é o coeficiente de difusão assumido constante, t é o tempo. As condições iniciais e de contorno. Conforme ilustra a Tabela 6, o coeficiente

de difusão das amostras FQ, FQB e FQM pode ser associado a formação de uma matriz com possíveis microporos, facilitando a passagem da umidade.

Análise de Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens obtidas pela análise de microscopia eletrônica de varredura se encontram nas Figuras 3-a, 3-b e 3-c.

Na figura 3-a, é possível constatar que a estrutura da amostra FQ, devido a superfície lisa, o que reflete a completa interação entre as moléculas de quitosana, solubilizadas em solução aquosa de ácido acético. Ainda observando a micrografia MEV da amostra FQ, foi possível realizar um comparativo entre as amostras FQB e FQM, de acordo com as figuras 3-b e 3-c, respectivamente.

Na figura 3-b, das amostras FQB foi visível a formação de intervalos e pequenos poros, na matriz polimérica. Tal característica foi maior evidenciada na amostra FQM, conforme figura 3-c.

Figura 3a. Imagens de MEV – FQ (Vista plana)

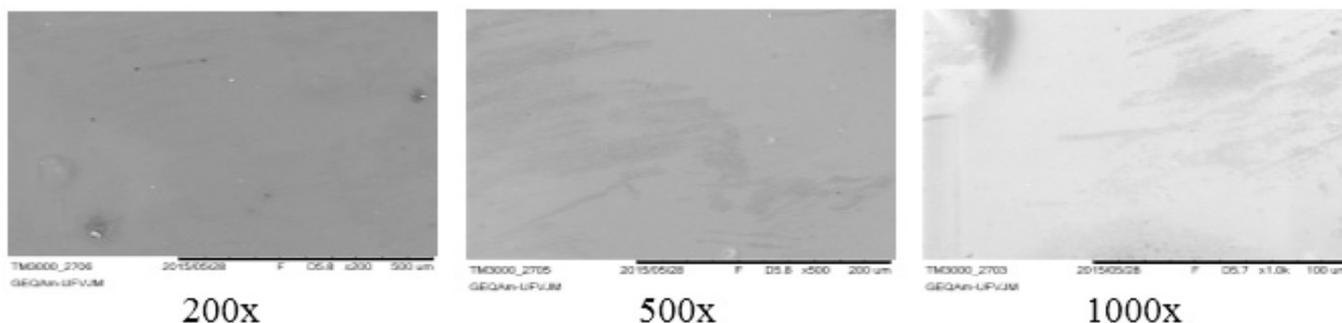


Figura 3b. Imagens de MEV – FQB (Vista plana)

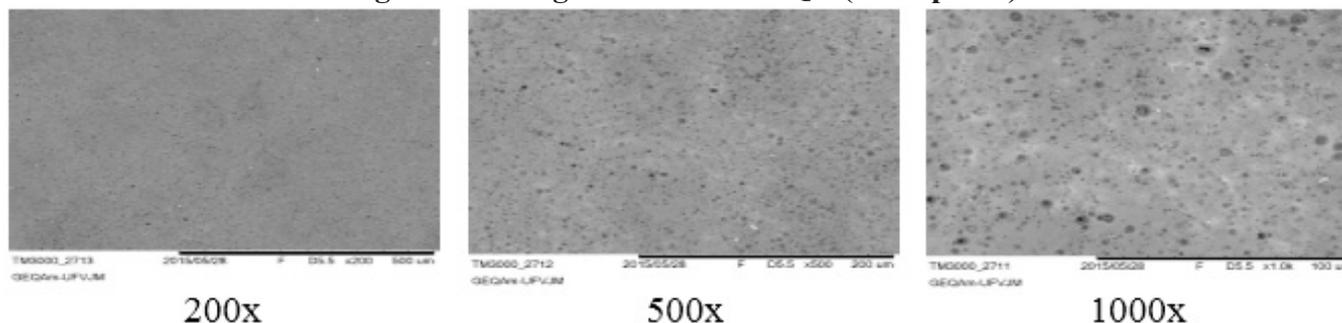
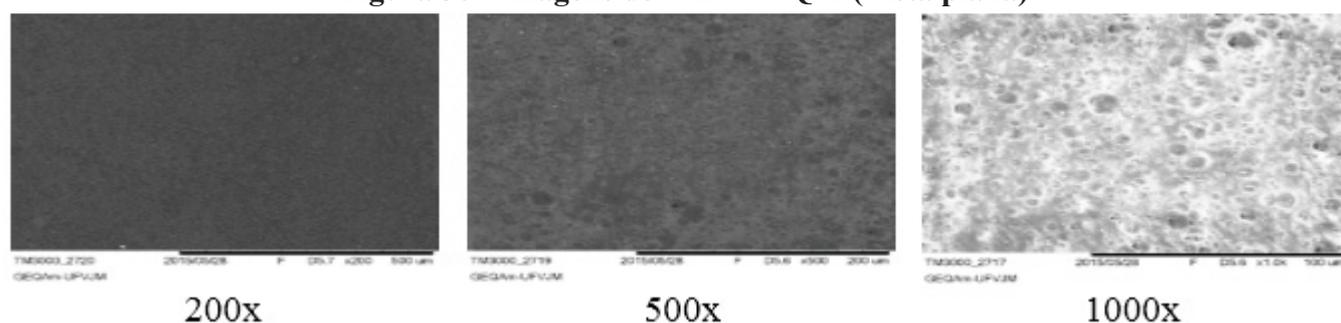


Figura 3c - Imagens de MEV – FQM (Vista plana)

DISCUSSÃO

O biopolímero quitosana, torna-se solúvel pela protonação dos grupos amino, na posição C2 da unidade repetitiva da glucosamina, e, o resultado é uma carga positiva, sendo que a solubilidade do biopolímero quitosana depende da quantidade de grupos N-acetil, presentes na cadeia polimérica.²²

A difusão está relacionada com a permeação de uma molécula através da matriz polimérica e é dependente da estrutura da matriz. Já o estudo da solubilidade traz, dentre outras informações, o comportamento da molécula permeante com a superfície da matriz polimérica e o meio. A permeabilidade é o resultado dos efeitos combinados da difusão e solubilidade, representando a taxa de transporte da molécula permeante.

De acordo com a Norma ASTM E-96 (1996)²⁰, a permeabilidade é a taxa de transmissão de vapor d'água por unidade de área através de um filme com espessura conhecida, induzida por uma diferença de UR, também conhecida como método gravimétrico.

A transferência de água em filmes, nesse caso, ocorre por difusão molecular, seguindo três etapas:

- Num primeiro momento, ocorre o movimento do permeante para a superfície do filme e sua absorção dentro da matriz polimérica;
- Num segundo momento, ocorre a difusão

através dos poros;

- Num terceiro momento, classificamos aqui como a terceira etapa, a ocorrência da evaporação da água, a partir da superfície do filme e sua dispersão.

Como a primeira e a última etapa ocorrem de forma mais rápida, logo, a velocidade da difusão é o que controla a permeação ou o fluxo através dos filmes. A difusão, de modo geral, envolve o transporte do permeante através das regiões não cristalinas dos polímeros.

Pelo presente trabalho a partir das análises realizadas, foi possível concluir, que o coeficiente de difusão apresentou diferenças estatisticamente significativas entre as amostras FQ, FQB e FQM, que podem estar associadas à formação de uma matriz com pequenos microporos, facilitando a passagem de umidade. Uma vez que a maior diferença foi encontrada na amostra FQM, por ter apresentado menor coeficiente de difusão, podemos concluir que houve uma menor permeação ou menor fluxo através das amostras de FQM, o que implica em afirmar que, para aplicações em que se requeira uma menor difusão, seria uma grande proposta, o que leva a crer que ocorreria uma menor permeabilidade ao vapor d'água. Entretanto, ainda através das análises realizadas no presente trabalho, tal afirmação se faz contraditória, visto que as amostras de filmes FQM apresentaram uma PVA da ordem de 4 vezes maior que as amostras FQ e 3 vezes maior que as amostras FQB. Logo, a maior solubilidade das amostras FQM é compatível com sua maior

permeabilidade ao vapor d'água, quando comparadas amostras FQ e FQB. O que, pode ser explicado pelos microporos apresentados nas micrografias apresentadas pela análise de MEV.

De modo geral, podemos afirmar que a permeabilidade é o resultado dos efeitos combinados da difusão e solubilidade, representando a taxa de transporte da molécula permeante. Desta forma, propriedades como cristalinidade, morfologia e tempo de degradação dos compósitos a base de quitosana são fundamentais, e podem ser modificados tendo em vista o propósito almejado, o que amplia sua aplicabilidade.

Dentro desse contexto, podemos inferir que tais resultados poderão ser melhor esclarecidos através de análises como: biodegradabilidade em solo por intervalos de tempos maiores, em que se possa comprovar sua maior facilidade de degradação e plasticidade, visto que o biopolímero quitosana, por si só já possui tais características. Ensaio como biodegradabilidade em solo, nos afirmarão a hipótese de se estarmos rumo a produção de material degradável, culminando com um maior direcionamento para futuras aplicações industriais.

CONCLUSÃO

Pelo presente trabalho foi possível concluir que as amostras FQ, FQB e FQM, apresentaram diferenças estatisticamente significativas nas análises de solubilidade, permeabilidade e difusão. Entretanto, de forma mais acentuada para as amostras FQM em relação às amostras FQ e FQB. Diante dos resultados obtidos, podemos afirmar que as amostras FQB e FQM, podem ser pesquisadas de forma mais aprofundada de modo a obter maior eficiência no propósito de sua utilização como matéria prima para a inserção de novos materiais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio do LMMA patrocinado pela FAPEMIG (CEX-112-10), SECTES / MG e RQ-MG (FAPEMIG: CEX-RED-00010-14).

REFERÊNCIAS

1. MELO, I. S. Microbiologia Ambiental. 2ª ed. – **Embrapa Meio Ambiente** – Jaguariúna/SP, 2008.
2. MUZZARELLI, R. A. A.; E. VINCENZI, M. Chitosans as dietary food additives. In: GOOSEN, M.F.A. Applications of chitin and chitosan. Maryland: *Technomic Publishing Company*, p. 1152-128, 1997.
3. DODANE, V.; KHAN, M. A; MERWIN, J. R. Effect of chitosan on epithelial permeability and structure. *International Journal of Pharmaceutics*, v.182, n.1, p. 21-32, 1999.
4. MARTINHON, Priscila Tamiasso; ROCHA, Angela Sanches; SOUSA, Célia Sousa. Potencial tecnológico da quitosana. VII EEBQV – VII Encontro da Escola Brasileira de Química Verde. “Novos Processos para a Indústria de Renováveis”. RJ, 2017.
5. JOHN, M.J.; THOMAS, S.; **Biofibres and biocomposites**. *Carbohydrate Polymers*, v.71, p.343-364, 2008.
6. REIS, ARLETE BARBOSA DOS. Processo de revestimento à base de quitosana em papel kraft: propriedades mecânica, de barreira e biodegradabilidade / Arlete Barbosa dos Reis. -- Campinas, SP: [s.n.], 2010.
7. DAMODARAN, S.; ANAND, K. Sulfhydryl-disulfide interchange-induced interparticle protein polymerization in whey protein-stabilized

emulsions and its relation to emulsion stability. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v.45, n.10, p. 3813- 3820, 1997.

8. KIM, S-J.; USTUNOL, Z. Solubility and moisture sorption isotherms of whey-proteinbased edible films as influenced by lipid and plasticizer incorporation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington*, v. 49, n.9, p. 4388-4391, 2001.

9. CÂNDIDO, T. L. N.; SILVA, M. R.; AGOSTINI-COSTA, T. S. *Bioactive compounds and antioxidant capacity of buriti (Mauritia flexuosa L.f.) from the Cerrado and Amazon biomes. Food Chemistry, [S.L.]*, v. 177, p. 313–319, jan. 2015.

10. FREIRE, J. A. P.; BARROS, K. B. N. T.; LIMA, L. K. F.; MARTINS, J. M.; ARAÚJO, Y. C.; OLIVEIRA, G. L. S.; AQUINO, J. S.; FERREIRA, P. M. P. *Phytochemistry Profile, Nutritional Properties and Pharmacological Activities of Mauritia flexuosa. Journal of Food Science, [S.L.]*, v. 81, n. 11, p. 2611-2622, dez. 2016.

11. KOOLEN, H.H.F.; SILVA, F.M.A.; GOZZO, F.C.; SOUZA, A.Q.L.; SOUZA, A.D.L. *Antioxidant, antimicrobial activities and characterization of phenolic compounds from buriti (Mauritia flexuosa L. f.). UPLC-ESI-MS/MS. Food. Res. Int.*, v.51, p.467-473, 2013.

12. SCHLEMMER, Daniela; SALES, Maria J. A.; RESCK, Inês S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. *Polímeros* v.20, n.1, São Carlos, 2010.

13. OLIVEIRA, D. A. et al. *Genetic diversity in populations of Acrocomia aculeata (Arecaceae) in the northern region of Minas Gerais, Brazil. Genet Mol Res.*, v. 11, n. 1, p. 531-8, 2012.

14. CARVALHO, K.J.; SOUZA, A.L.; MACHADO, C.C. 2011. *Ecologia, Manejo, Silvicultura e Tecnologia da Macaúba. Convênio de Cooperação Técnica SECTES/FAPEMIG, Pólo de Excelência em Florestas, Universidade Federal de Viçosa.* 38 p.

15. CETEC. *Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: relatório final do Convênio STI- MIC / CETEC. Vol. 1 e 2. CETEC. Belo Horizonte, 1983.* v.1/2.

16. McHUGH, T.H.; AVENA-BUSTILLOS, R.; KROCHTA, J.M. *Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor and explanation of thickness effects. Journal of Food Science, Chicago*, v.58, n4, p. 899-903, 1993.

17. JACOB, Ricardo Max; MAIS, Osvaldo Lahoz. *Engenharia Química e Nanotecnologia. Revista Brasileira de Engenharia Química. 1º quadrimestre 2017. Vol. 32 - nº 3, 2017.*

18. MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. *Starch films: production, properties and potential of utilization. Semina: Ciências Agrárias*, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

19. ZAMUDIO-FLORES, P.B.; TORRES, A.V.; SALGADO-DELGADO, R.; BELLO-PÉREZ, L.A. *Influence of the oxidation and acetylation of banana starch on the mechanical and water barrier properties of modified starch/chitosan blend films. Journal of Applied Polymer Science*, v.115 p. 991-998, 2010.

20. ASTM E96-95. *Standard test methods for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting. Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, 1995.*

21. CRANK, J. (1956). *The Mathematics of Diffusion*. Pp. 4, 47. London: Oxford University Press.

22. ALVARENGA, E.S.; OLIVEIRA, C.P.; BELLATO, C.R. *An approach the understanding the desacetylation degree of chitosan. Carbohydrate Polymers, V-80*, p. 1155-1160, 2010.