

PRODUÇÃO DE BIOFILMES POLIMÉRICOS A PARTIR DE AMIDO DE MILHOS INDUSTRIAL COM APLICAÇÃO DE QUITOSANA

Luís Felipe B. Cajado; Millena A. Miliotti; Mônica R. Leitão; Pietra H. Manganaro; Victor Hugo M. Ricarte

Resumo

Com o intuito de reduzir o aumento exponencial das quantidades de resíduos sólidos geradas pela intensificação das atividades humanas, a Lei N^o 12.305/10, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, incentiva o desenvolvimento de materiais biodegradáveis e a possibilidade da utilização destes em substituição de matérias oriundas de fontes minerais. O presente trabalho apresenta como o principal objetivo produzir biofilmes poliméricos a partir de amido industrial com aplicação da quitosana, testando sua biodegradabilidade e sua resistência à tensão de ruptura, visando substituir os polímeros não biodegradáveis. Para a coleta de dados foram necessários materiais e reagentes específicos para a produção da solução filmogênica de amido (12,5% m/V), das suspensões filmogênicas de quitosana (1%, 1,5% e 2% m/V), dos filmes de amido/glicerol (A/G), de quitosana (Q) e das blendas de amido/quitosana (A/Q), além de disponibilidade de um dinamômetro para a realização dos testes de resistência e uma jardineira para os testes de biodegradabilidade. Entre os doze filmes poliméricos obtidos finais, os filmes A_{90%}/Q e A/G_{10%} se destacaram nos testes de resistência à tensão de ruptura e biodegradabilidade, respectivamente, apresentando melhores resultados. Com os dados obtidos pode-se ressaltar que o objetivo foi alcançado ao obter polímeros com valores de tensão e coeficiente de biodegradabilidade superior ao do polietileno, permitindo assim a possível substituição de polímeros não biodegradáveis reduzindo a quantidade excessiva de resíduos não biodegradáveis.

Palavras-chaves: amido industrial; blendas; filmes poliméricos; polímero biodegradável; polímero resistente à ruptura; quitosana.

Abstract

In order to reduce the exponential increase in the amount of solid waste generated by the intensification of human activities, Law No. 12,305/10, establishing the National Policy on Solid Waste, intensifies the development of biodegradable materials and the possibility of using these in place materials derived from mineral sources. The present

work as the main purpose of producing polymeric biofilms from industrial starch with application of chitosan, testing its biodegradability and its rupture tension resistance, for replacing non-biodegradable polymers. For data collection, it took specific materials and reagents for the production of starch film solution (12,5% m/v), the filmogenic suspensions of chitosan (1%, 1,5% and 2% m/V), of starch films/ glycerol (A/G), chitosan (Q) and starch blends/chitosan (A/Q), and availability of a dynamometer for performing resistance test and a bib for testing biodegradability. Among the twelve polymeric films obtained final, the A_{90%}/Q and A/G_{10%} stood out resistance testing the rupture tension and biodegradability respectively, showing better results. With the obtained data can be noted that the objective was achieved to obtain polymers with rupture tension values and biodegradability coefficient higher than that of polyethylene, thus allowing the possible replacement of non-biodegradable polymers reducing the excessive amount of non biodegradable wastes.

Keywords: industrial starch; blends; polymeric films; biodegradable polymer; resistant polymer; chitosan.

1. Introdução

O crescente acúmulo de lixo não biodegradável, aliado às dificuldades de reciclagem da maioria das embalagens sintéticas, são uns dos grandes problemas ambientais atuais.

Para minimizar este problema, uma das opções é o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, dentre eles, o amido e a quitosana vem sendo propostos como matérias-primas formadoras de filmes com futuro promissor.

O plástico é um polímero – material obtido pela junção de moléculas menores denominadas monômeros, interligadas quimicamente. (MANSOR, M. T. C., *et al.*, 2014).

As misturas entre dois ou mais polímeros, sem que ocorram reações químicas entre eles são chamadas de blendas (WORK *et al.*, 2004). Seus componentes são escolhidos de forma a potencializar as propriedades de um polímero ou compensar a deficiência de outros.

Dentre os polímeros existentes para a formação de filmes poliméricos, destaca-se o amido, um polissacarídeo formado por amilopectina e amilose (Figura 1) que apresenta boas características filmogênicas. (GONTARD *et al.*, 1993).

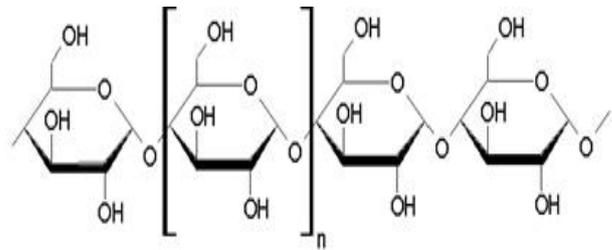


Figura 1 – Representação da estrutura do amido

Como os filmes de amido são geralmente quebradiços e solúveis em água, requerem o melhoramento de suas propriedades através da adição de plastificantes ou de outras moléculas poliméricas (PELLISSARI *et al.*; 2009).

A IUPAC definiu um plastificante como uma substância incorporada em um material com o intuito de melhorar sua flexibilidade e funcionalidade. Estas substâncias reduzem a tensão de deformação, dureza, viscosidade ao mesmo tempo em que aumentam a flexibilidade da cadeia do polímero e sua resistência à fratura. (VIEIRA *et al.*, 2011)

Vários tipos de materiais plastificantes podem ser adicionados aos filmes, como os oligossacarídeos, lipídios, surfactantes e os polióis (glicerol, sorbitol, eritritol).

Dentre esses, os polióis são os mais utilizados para filmes de polissacarídeos e aumentam a flexibilidade provavelmente pela redução das interações polímero-polímero, tornando o manuseio do filme mais fácil (ABDORREZA; CHENG; KARIN, 2011).

A quitosana é um dos polímeros mais abundantes na natureza, após a celulose. Este material é composto por unidades de 2-acetamida-2-desoxi-*D*-glicose de quitina e de 2-amino-2-desoxi-*D*-glicose de quitina (Figura 2) obtida pela desacetilação parcial da quitina encontrada na concha de crustáceos como camarão, lagosta e caranguejo. A quitosana apresenta alta capacidade de absorção de água, biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade (SIGNINI E FILHO, 2001).

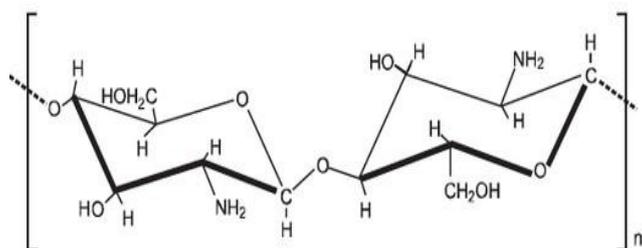


Figura 2 - Representação estrutural da quitosana

O seu uso na formação de blendas com o amido tem se mostrado atrativo, uma vez que o caráter policatiônico da quitosana promove a interação com as cargas opostas do amido tornando o filme mais homogêneo, flexível e resistente.

O objetivo principal do presente trabalho foi a produção de biofilmes poliméricos à base de amido industrial, paralelamente foram realizados ensaios de biodegradabilidade e de resistência a tensão de ruptura, visando aplicação e substituição de polímeros não biodegradáveis.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais e Reagentes

Para atender os objetivos do trabalho, foram necessários os materiais e reagentes elencados na tabela 1.

Tabela 1 - Materiais e Reagentes utilizados no trabalho

Materiais	Reagentes
Agitador Magnético	Amido de Milho Industrial – ARO – (85% de pureza)
Béquer de 250 e 600 mL	Ácido Acético Glacial – QUIMEX (99,7% de pureza)
Chapa de Aquecimento	Glicerol P.A. – NEEDS
Dinamômetro Emic, modelo DL200MF	Quitosana - POLYMAR
Húmus	Solução aquosa de NaOH 4 mol.L ⁻¹
Jardineira	
Placas de poliestireno expandido	

2.2 Metodologia

2.2.1 Suspensão filmogênica de amido

Preparou-se a suspensão de amido 12,5% (m/m) em água, sob agitação manual.

2.2.2 Solução filmogênicas de quitosana

Foram preparadas três soluções de quitosana (1%, 1,5% e 2% m/V - tabela 2) dissolvendo-se o polímero em ácido acético 1% (m/V) sob agitação manual e temperatura ambiente até a completa solubilização.

2.2.3. Filmes Amido/Glicerol (A/G)

Os filmes foram confeccionados a partir da suspensão filmogênica de amido empregando diferentes concentrações de glicerol (10%, 25%, 50%, 75% e 90% m/m - tabela 2). Após a adição do glicerol, as misturas passaram pelo processo de gelatinização sendo aquecidas à 97°C agitando por 7 minutos, empregaram-se 4 gotas de Hidróxido de Sódio (NaOH) 4 mol.L⁻¹ para acertar a viscosidade. Em seguida 40 mL da solução foram espalhados em placas de poliestireno expandido (EPS) de dimensões 10 cm x 17 cm. Os filmes foram secos a temperatura ambiente por 24 horas.

2.2.4 Filmes Quitosana

Os filmes foram confeccionados com 40 mL das soluções filmogênicas de quitosana, espalhadas em placas de EPS e secos a temperatura ambiente por 24 horas.

2.2.5 Blendas de Amido/Quitosana

As blendas foram preparadas pela mistura das soluções de amido e quitosana em diferentes proporções, conforme especificado na tabela 2. Sobre aquecimento, à 90°C, foi feita a gelatinização. Foram espalhados 40 mL da misturas placas de EPS e os filmes foram secos à temperatura ambiente por 24 horas.

Tabela 2 - Composição dos biofilmes

Filmes	Amido	Quitosana	Glicerol
A/G ₁₀	90,0%	-	10,0%
A/G ₂₅	75,0%	-	25,0%
A/G ₅₀	50,0%	-	50,0%
A/G ₇₅	25,0%	-	75,0%
A/G ₉₀	10,0%	-	90,0%
Q _{1,0}	-	1,0%	-
Q _{1,5}	-	1,5%	-
Q _{2,0}	-	2,0%	-
A ₄₀ /Q	40,0%	60,0%	-
A ₅₀ /Q	50,0%	50,0%	-
A ₆₀ /Q	60,0%	40,0%	-
A ₈₀ /Q	80,0%	20,0%	-
A ₉₀ /Q	90,0%	10,0%	-

2.3 Testes de Resistência à Tensão de Ruptura

As amostras dos filmes poliméricos, já com dimensões padronizadas 7 cm x 3 cm, foram submetidos à de um teste de tensão linear, medindo a resistência à

ruptura e elasticidade dos filmes em um dinamômetro Emic, modelo DL200MF.

Na realização do ensaio, os biofilmes foram fixados na garra fixa e na garra móvel do dinamômetro. Após essa etapa, o teste foi iniciado até a ruptura das amostras. Os valores de resistência são calculados pelo software do equipamento em Newtons (N) e como parâmetro utilizou-se o polietileno, plástico que compõe as sacolas de mercado.

2.4 Ensaios de Biodegradação

A taxa de biodegradabilidade dos filmes foi determinada através de análise direta da perda de massa. As amostras foram inicialmente pesadas (m_i) e a seguir foram enterradas em ambiente controlado (jardineira com terra adubada – TERRAL) por 15 dias. Após a retirada, as amostras foram cuidadosamente limpas utilizando pincéis de cerdas macias e, ao estarem livres de resíduos, os filmes foram pesados (m_f). O coeficiente de biodegradabilidade foi calculado pela equação 1:

$$\text{Coef. de biodegradabilidade} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Equação 1 – Coeficiente de biodegradabilidade

3. Resultados e Discussões

Foram obtidas doze amostras de biofilmes poliméricos diferentes em duplicata e, no caso do filme $Q_{1,5}$, amostra única. Os resultados, embora distintos,

apresentaram-se úteis para análise, conforme discutido a seguir.

Da série A/G, os filmes A/G_{10} e A/G_{25} foram os que apresentaram melhor formação de filmes, pois, após o período de secagem, os filmes mostraram-se flexíveis, resistentes e homogêneos. Nos demais filmes da série A/G, notou-se que a presença do plastificante nas proporções indicadas, dificultou a secagem dos filmes e promoveu baixa a resistência dos mesmos, por conta da interação do glicerol com a água por ligações de hidrogênio, não a deixando evaporar de forma efetiva, portanto, foram descartados dos testes de caracterização.

Ao adicionar um plastificante, este por sua vez, reduz a rigidez, força de tensão, dureza, densidade, viscosidade do material fundido, enquanto que, ao mesmo tempo, aumenta a flexibilidade, elasticidade, e fator de potência. (RAHMAN; BRAZEL, 2004).

Os filmes da série Q foram facilmente produzidos, conforme descrito na seção 2.2.4. Notou-se que o aumento da porcentagem de quitosana tornou-os mais amarelados e opacos, por outro lado quantidades menores do polímero produziram filmes mais homogêneos, resistentes e flexíveis, sendo que o filme $Q_{1,0}$ apresentou-se com aspecto bastante próximo ao dos filmes de polietileno utilizados nas sacolas comerciais. Paralelamente, tentou-se produzir filmes

com quitosana e glicerol, porém mostraram-se inviáveis, assim como os filmes A/G₅₀, A/G₇₅ e A/G₉₀.

3.1 Ensaios Mecânicos

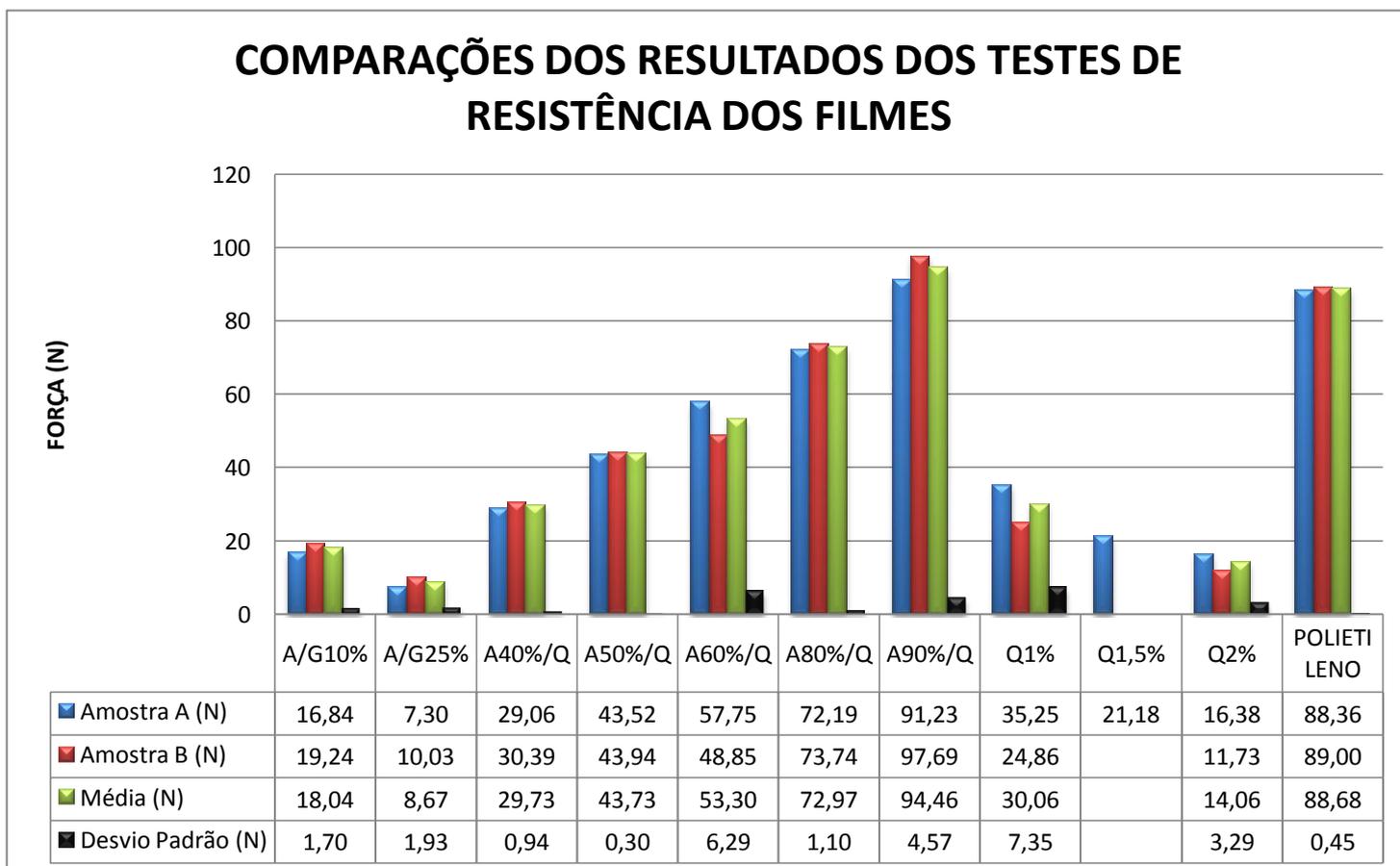
Em relação aos filmes da série A/G, as diferentes porcentagens de glicerol empregadas nos biofilmes afetaram diretamente os valores de tensão. Os filmes A/G₁₀ mostraram-se menos quebradiços e mais flexíveis, seus valores de tensão também são maiores, ao serem comparados com os filmes A/G₂₅. (Gráfico 1)

Os filmes Q_{1,0}, Q_{1,5} e Q_{2,0} apresentaram forças de ruptura distintas, sendo que Q_{1,0} apresentou maior resistência que em relação aos filmes Q_{1,5} e Q_{2,0} já que

com a diminuição da concentração de quitosana o filme tornou-se mais resistente.

Quanto aos filmes A/Q pode-se perceber que os mesmos apresentaram um aumento nos valores de tensão quando a concentração da solução de amido era maior, notou-se melhor este aumento no filme A₉₀/Q, neste caso, as interações entre quitosana e amido apresentaram-se mais fortes, porém, quando a solução de quitosana estava em maior concentração observou-se uma diminuição nos valores de tensão, provavelmente, pelo enfraquecimento das interações entre os polissacarídeos, o que leva a uma maior facilidade de movimentos na cadeia. (HORN, M. M., 2012)

Gráfico 1 - Teste de resistência dos filmes poliméricos



3.2 Testes de Biodegradabilidade das amostras

A biodegradação é um processo natural e complexo onde compostos orgânicos, por intermédio de mecanismos bioquímicos, são convertidos em simples compostos mineralizados e, então, redistribuídos no meio ambiente, através do ciclo elementar, tal como o do carbono, nitrogênio e enxofre. (SALAME apud SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

Os filmes A/G apresentaram valores maiores de coeficiente de biodegradabilidade (Gráfico 2), provavelmente, a estrutura da matriz polimérica facilita a ação dos micro-organismos.

Com a finalidade de aperfeiçoar as propriedades, a combinação de quitosana em filmes de amido tem sido utilizada por diversas razões. Primeiro, a quitosana é uma fibra biopolimérica. Segundo, possui excelentes propriedades de barreira ao oxigênio e é relativamente mais hidrofóbica que o amido, o que pode favorecer a formação de filmes com menor permeabilidade ao vapor de água. Adicionalmente, a quitosana, além de ser antimicrobiana, possui propriedades como biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade. (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006; DEVLIEGHERE;

VERMEULEN; DEBEVERE, 2004; XU *et al.*, 2005).

Com relação aos biofilmes da série A/Q podemos analisar uma não linearidade nos coeficientes obtidos, supostamente causados por alguma perda de massa durante do Teste.

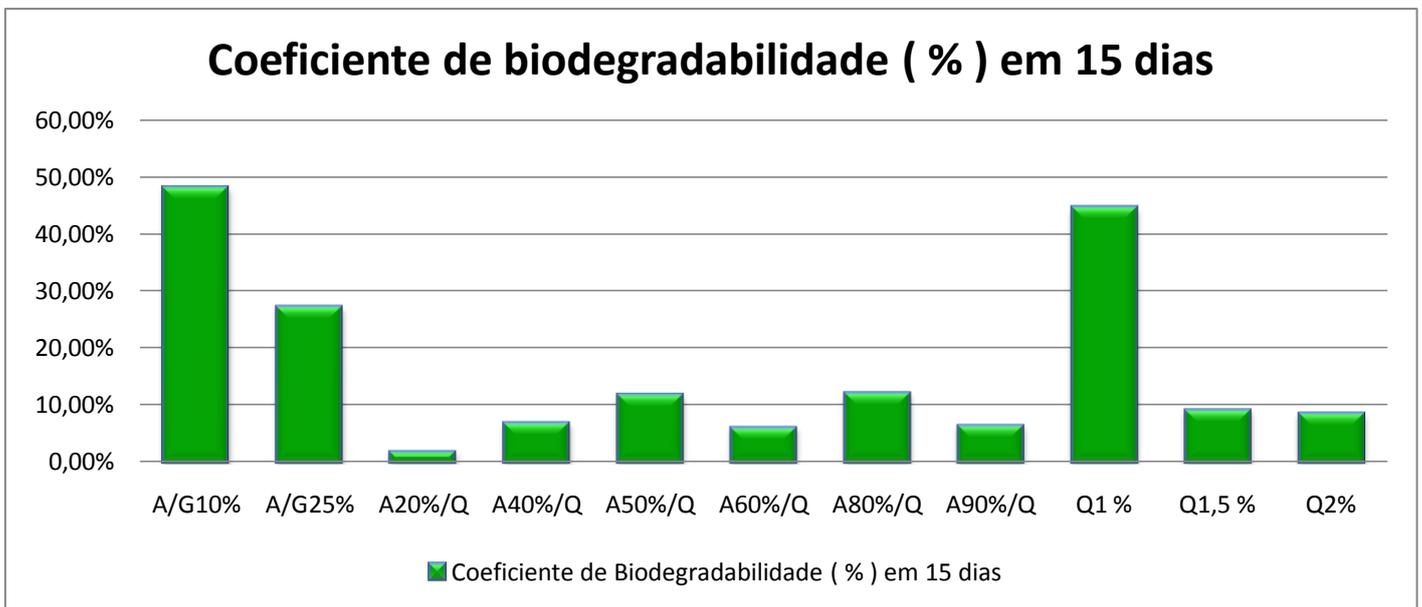
A blenda A₉₀/Q apresentou uma taxa de degradação relativamente baixa ao comparada as dos demais biofilmes. Entretanto, se comparada à do próprio polietileno, conclui-se que seu coeficiente de biodegradabilidade é de excelente agrado.

Importante ressaltar que, o A/G₁₀, se obedecer aos parâmetros até aqui obtidos, perderá cerca de 75% da sua massa em, aproximadamente, 30 dias. Essa estimativa foi calculada a partir dos coeficientes de biodegradabilidade obtidos aos dez e quinze dias de ensaio.

Os filmes de Q_{1,0}, Q_{1,5}, Q_{2,0} observa-se que, conforme a concentração de quitosana aumenta, seu coeficiente de biodegradabilidade diminui.

Vários fatores podem afetar a taxa de degradação dos materiais poliméricos, dentre estes pode-se citar as características dos polímeros (tipo de estrutura e tamanho da cadeia), as condições do solo (umidade e pH), a espessura dos filmes e a presença de micro-organismos no solo. (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004)

Gráfico 2 - Coeficientes de biodegradabilidade para cada biofilme



4. Conclusão

Concluiu-se que o objetivo do trabalho foi alcançado, com a obtenção de 12 filmes biopoliméricos. Foi observado que os filmes produzidos apenas com amido e o plastificante não foram tão resistentes quanto os filmes A/Q, e entre eles destacam-se o A_{90%}/Q que mostrou-se um

potencial substituto para as sacolas distribuídas em mercados devido ao seu elevado valor de tensão, e ao seu coeficiente de biodegradabilidade, ambos superiores ao do polietileno, em condições idênticas de teste.

5. Agradecimentos

Agradecemos à Deus, pelos dias concedidos e a quem recorremos a luz da sabedoria.

Aos nossos pais que nos deram a vida e vivem em função de nossa felicidade. Que nos deram amor e ensinaram a ter respeito ao próximo. Que nos ensinaram a sempre correr atrás de nossos objetivos e a cada instante desses dois anos mantiveram-se ao nosso lado, nos incentivando e apoiando. Sem eles, não estaríamos aqui hoje.

Ao nosso orientador, Prof^o Dr. Fabio Rizzo de Aguiar, que esteve ao nosso lado desde o princípio, por ter nos transmitido tanto conhecimento, pela confiança, apoio e compreensão.

Ao Prof^o Me. Klauss Engelmann, pelo apoio e por sempre nos mostrar, ao decorrer do curso, como ser um grande profissional da Química.

Ao estagiário Eduardo e a bibliotecária Adriana, que doaram parte de seu tempo para nos ajudar, contribuindo com o melhor que podiam.

Ao nosso amigo Erickson Cristovão, pois sua ajuda foi essencial para a realização dos testes de resistência à tensão de ruptura.

Aos nossos amigos que estiveram sempre nos incentivando a seguir em frente.

A todos os professores que nos acompanharam no decorrer desses 2 anos, repassando seus conhecimento.

Muito obrigado à todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para a concretização deste trabalho.

6. Referências

ABDORREZA, M. N.; CHENG, L.H.; KARIM, A. A. *Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films*. **Food Hydrocolloid**, vol.25, p.56-60, 2011.

ASSAD, F. T.; COELHO, T. M.; FILHO, N. A. *Biopolímeros Hidrofóbicos Produzidos a Partir De Amido*. **VII EPCC** – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar.

BRUICE, P.Y. *Química Orgânica*. Vol.2, 4^aed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. (Coord.). *Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas*. São Paulo: Cargill, vol.3, p.500-530, 2003.

COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M. C. *Form and functionality of starch*. **Food Hydrocolloids**, v.23, p.1527-1534, 2009.

CHIELLINI, E.; SOLARO, R. *Biodegradable Polymeric Materials*. **Advanced Materials**, Vol. 8, nº4, (1996).

- HORN, M. M. *Blendas e filmes de quitosana/amido de milho: estudo da influência da adição de polióis, oxidação do amido e razão amilose/amilopectina nas suas propriedades*. **IQSC**, 146 p. São Carlos, 2012.
- LEAL, R. C.; NETO, J. M. M. *Amido: Entre a Ciência e a Cultura*. **Química e Sociedade**, Vol.35, N° 2, p. 75-78, Maio, 2013.
- LOBO, A. R.; LEMOS, G. M. S. *Amido resistente e suas propriedades físico-químicas*. **Revista de Nutrição**, vol.16, p.219-226, 2003.
- MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. *Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films*. **Carbohydrate Polymers, Barking**, vol.56, p.129-135, 2004.
- MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. *Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização*. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, vol.31, N°1, p.137-156, jan./mar. 2010.
- PAOLI, M. A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. 2ª versão on-line (revisada). **Chemkeys**, 2008.
- PELISSARI, F.M.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F.; PINEDA, E. A. G. *Antimicrobial, mechanical and barriers properties of cassava starch-chitosan films films incorporated with oregano essential oil*. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, vol.57, p.7499-7504, 2009.
- ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; FILHO, R. P.; AGNELLI, J. A. M. *Avaliação da Biodegradação de Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- ϵ -(caprolactona) em Solo Compostado*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.12, nº 4, p.311-317, 2002.
- SANTOS, J. E. et. al. *Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 4, p. 242-249, 2003.
- SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I. S. *Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.20, p.6-13, 2010.
- VIEIRA, M. G. et. al. *Plastificantes naturais à base de filmes Biopoliméricos*. **European Polymer Journal**, vol.47, p.254-263, 2011.
- WORK, W. J., et. al. *Definitions of terms related to polymer blends, composites and multiphase polymeric material*. **Pureos**

applied Chemistry, vol.76, p.1985-2007, 2004.

SOMEYA, Y.; KONDO, N.; SHIBATA, M. *Biodegradação de poli (butileno adipato-co-tereftalato de butileno) / Layered-silicato nanocompósitos.* **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 106, p. 730–736, 2007.

ZULLO, R.; IANNACE, S. *The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: correlations among process, elongational properties and macromolecular structure.* **Carbohydrate Polymers**, vol.77, p.376-383, 2009.

7. Anexos



Jardineira preparada para o Teste de Biodegradabilidade

Biofilmes antes e após 15 dias:



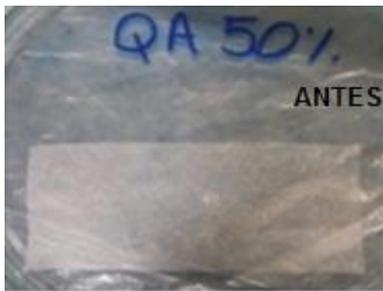
Filme A/G_{10%}



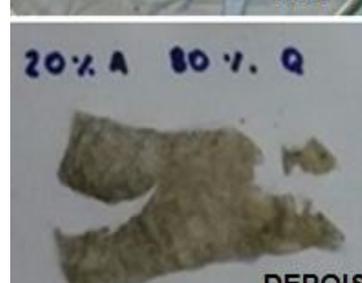
Filme A/G_{25%}



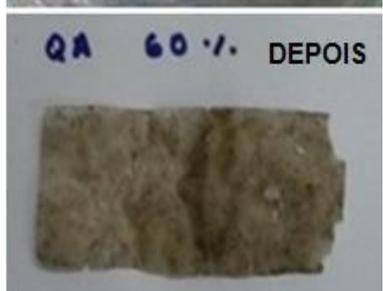
Filme A_{40%}/Q



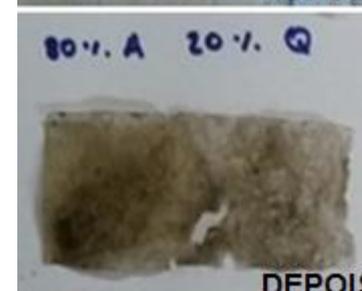
Filme A_{50%}/Q



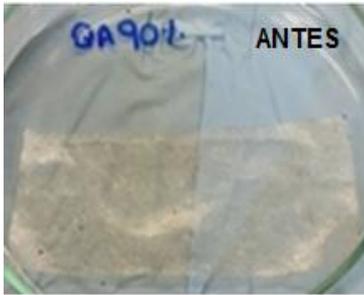
Filme A_{20%}/Q



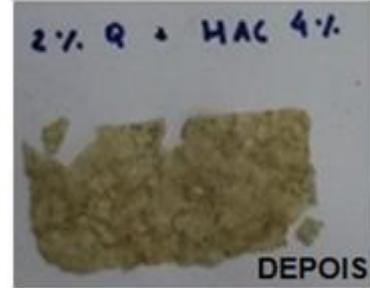
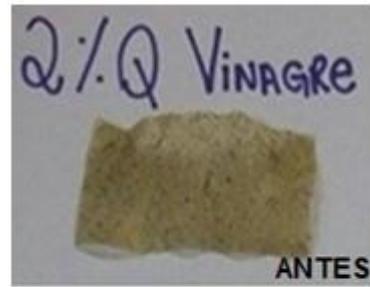
Filme A_{60%}/Q



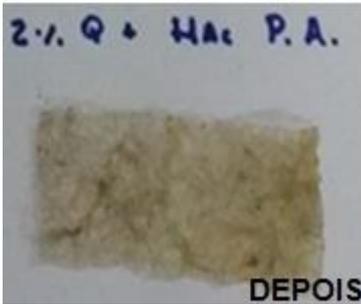
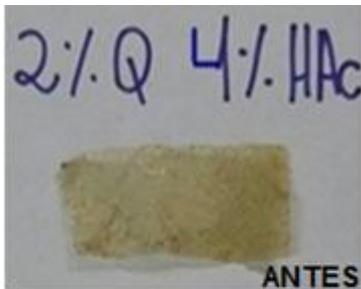
Filme A_{80%}/Q



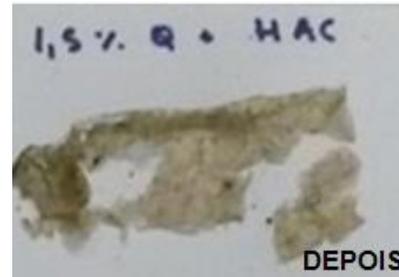
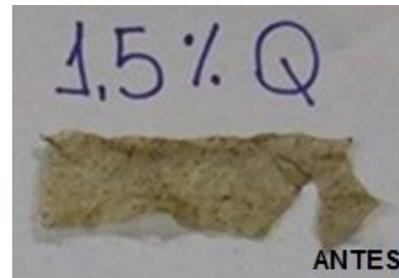
Filme A_{90%}/Q



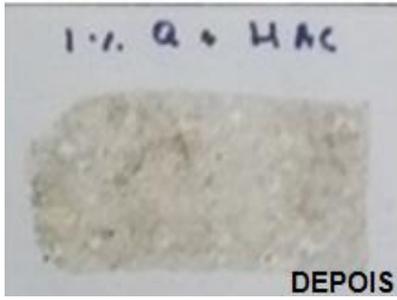
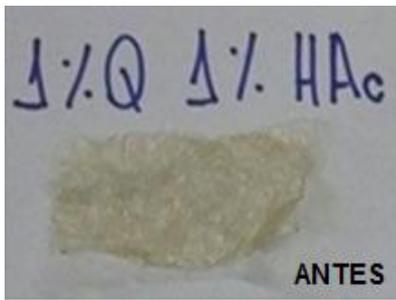
Filme Q_{2%}



Filme Q_{2%}



Filme Q_{1,5%}



Filme Q_{1%}