

## **ESTUDO DE BIONANOCOMPÓSITOS POLI(3-HIDROXIBUTIRATO-CO-3-HIDROXIVALERATO)/VERMICULITA: CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DA BIODEGRADAÇÃO E INTERAÇÃO EMBALAGEM/ALIMENTO POR ANÁLISE SENSORIAL**

D. C. C. Reis<sup>1</sup>, T. A. de Oliveira<sup>1</sup>, T. S. Alves<sup>1</sup>, R. Barbosa<sup>1\*</sup>

<sup>1\*</sup> Universidade Federal do Piauí – UFPI, Grupo de Pesquisa Polímeros e Materiais Conjugados, Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, Bairro Ininga, CEP 64049-550, Teresina, PI, Brasil.

### **RESUMO**

*O objetivo deste estudo foi desenvolver bionanocompósitos de poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato) (PHBV) com vermiculita natural e modificada por meio de intercalação por fusão e, posteriormente avaliar o comportamento térmico por meio de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), a biodegradação por meio de inspeção visual e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a interação embalagem/alimento através de análise sensorial do alimento. Observou-se através dos resultados de TG e DSC que os sistemas naturais apresentaram-se com uma pequena elevação na estabilidade térmica enquanto os sistemas organofílicos apresentaram uma menor estabilidade térmica. Através da inspeção visual e por MEV verificou-se o intenso processo de biodegradação do material exposto ao teste Sturm e a ação dos micro-organismos nos filmes. Observou-se pela análise sensorial que não foram perceptíveis diferenças organolépticas ao paladar humano do produto alimentício embalado por estes materiais. Desta forma, os bionanocompósitos com vermiculita natural apresentaram-se com melhores resultados de estabilidade térmica, alta biodegradabilidade e possivelmente inertes em contato com os alimentos.*

*Palavras-Chave: biodegradação, comportamento térmico, embalagem alimentícia, análise sensorial.*

### **INTRODUÇÃO**

Um dos polímeros que mais vem sendo estudado é o poli (3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato) – PHBV que, além de biodegradável, é facilmente utilizado em processos de extrusão e apresenta boas propriedades mecânicas. No entanto, seu custo elevado e a instabilidade térmica tornam-se um problema na sua aplicação em embalagens alimentícias<sup>(1)</sup>. Possíveis soluções como a produção de bionanocompósitos utilizando argilas lamelares como carga já são estudadas<sup>(2)</sup>. A vermiculita, constituída essencialmente de silicatos hidratados de alumínio e

magnésio, é abundante no Brasil e está sendo utilizada para a produção de bionanocompósitos<sup>(3)</sup>.

Devido à preocupação com o meio ambiente e à vasta utilização de polímeros no cotidiano, acredita-se que novos materiais elaborados a partir de PHBV e vermiculita possam substituir embalagens plásticas sintéticas com boas propriedades que, ao serem descartados, possam ser facilmente degradados por micro-organismos, e que ao entrar em contato com o alimento, não apresente risco à segurança alimentar<sup>(4)</sup>.

Diante disso, o objetivo deste estudo foi desenvolver bionanocompósitos de PHBV com vermiculita natural e modificada por meio de intercalação por fusão e, posteriormente, avaliar o comportamento térmico por meio de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), a biodegradação por meio de inspeção visual e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e averiguar a interação embalagem/alimento através de análise sensorial do alimento.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Materiais

O PHBV foi fornecido pela PHB Industrial S/A (São Paulo, Brasil). A argila vermiculita expandida (VMT) foi fornecida pela Mineração Pedra Lavrada - PB. Para organofilização utilizou-se o sal cloreto de estearil dimetil amônio. Os reagentes utilizados foram fornecidos pela Synth. O produto alimentício (iogurte) foi adquirido em comércio local.

### Processamento dos Bionanocompósitos - Intercalação por fusão

A argila no seu estado natural e organofilizada foi inicialmente incorporada a matriz de PHBV em um misturador interno da HAAKE, modelo Rheomix 3000, operando a 170 °C e 50 rpm durante 10 minutos. Os concentrados obtidos foram moldados por compressão em uma prensa hidráulica MH-08-MN, nas condições de 190 °C com aplicação de carga de 2 toneladas por 3 minutos. Os materiais assim obtidos na forma de filmes foram deixados resfriar à temperatura ambiente. **A composição e simbologia empregada para os bionanocompósitos são ilustradas na Tabela 1.**

**Tabela 1** – Composição e simbologia empregada para os bionanocompósitos de PHBV e argila vermiculita.

| <b>PHBV</b> | <b>Vermiculita natural</b>      | <b>Simbologia</b> |
|-------------|---------------------------------|-------------------|
| 100 %       | 0 %                             | PHBV puro         |
| 0 %         | 100 %                           | VMT               |
| 99 %        | 1 %                             | PHBV + VMT 1 %    |
| 97 %        | 3 %                             | PHBV + VMT 3 %    |
| 94 %        | 6 %                             | PHBV + VMT 6 %    |
| <b>PHBV</b> | <b>Vermiculita organofílica</b> | <b>Simbologia</b> |
| 0 %         | 100 %                           | VMTO              |
| 99 %        | 1 %                             | PHBV + VMTO 1 %   |
| 97 %        | 3 %                             | PHBV + VMTO 3 %   |
| 94 %        | 6 %                             | PHBV + VMTO 6 %   |

### Caracterização Térmica

Os bionanocompósitos tiveram suas propriedades térmicas avaliadas pelas técnicas de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), com o objetivo de identificar a estabilidade térmica dos sistemas elaborados. As análises de TG e DSC foram realizadas em um equipamento da marca TA Instruments modelo SDT Q600, operando sob fluxo de nitrogênio em taxa de aquecimento de 10 °C/min a partir da temperatura ambiente à 400 °C.

### Teste Sturm - Biodegradação

Utilizou-se um reator composto por três erlenmeyers vedados e interligados por mangueiras de silicone e acoplado a um compressor de ar. Foram introduzidos 400 mL e 200 mL de Ba(OH)<sub>2</sub> em dois recipientes distintos. Em outro recipiente foi produzido uma mistura de 600 g de húmus, 60 mL de água destilada e aproximadamente 500 mg dos bionanocompósitos. O teste prosseguiu ininterrupto por 28 dias e avaliou-se o aspecto visual dos filmes biodegradados por MEV.

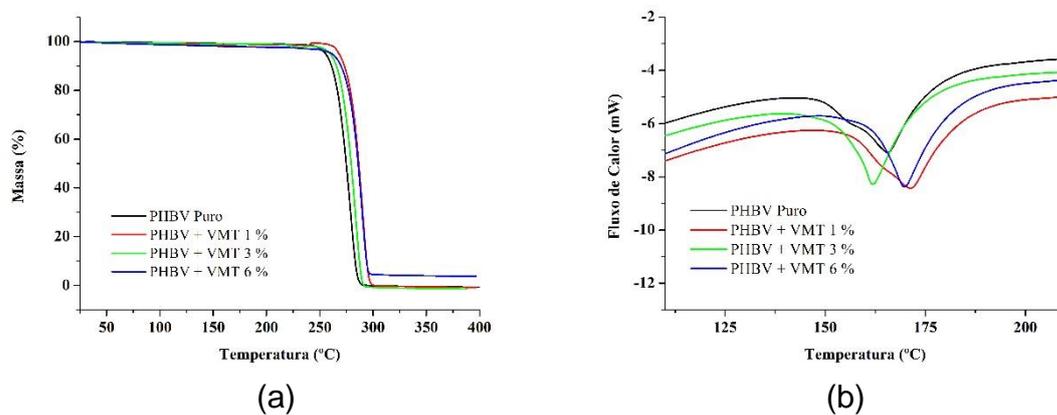
### Análise Sensorial

Os filmes do PHBV puro e do PHBV + VMT 3 % foram transferidos para o interior do iogurte em câmara de fluxo laminar sob ação de luz ultravioleta e armazenadas sob temperatura de 4 °C por 35 dias. Aplicou-se um teste triangular segundo a ABNT NBR ISO 4120<sup>(5)</sup> para verificar diferença entre as amostras. O teste foi realizado com 62 avaliadores não treinados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização Térmica

A estabilidade térmica do PHBV puro e dos bionanocompósitos com argila natural está apresentado na Fig. 1 (a) e (b), resultados de TG e DSC.

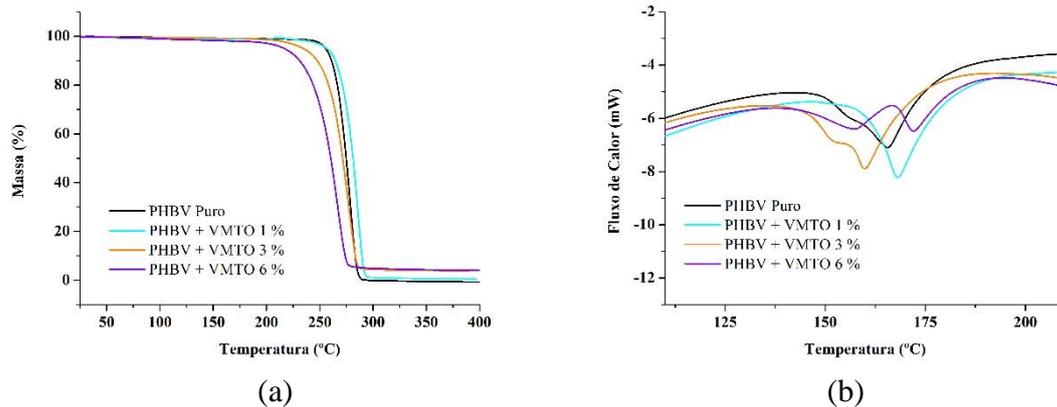


**Figura 1** – Curvas (a) TG e (b) DSC do PHBV puro e dos bionanocompósitos com argila natural.

O processo de degradação térmica para o filme de PHBV puro inicia-se na temperatura de 236 °C sendo finalizado em 295 °C. Já para os sistemas naturais, observou-se um pequeno aumento na temperatura inicial de degradação. O bionanocompósito contendo 1 % de vermiculita natural apresentou o maior valor (247 °C) para a temperatura inicial de degradação, seguido pelo sistema com 6 % de argila (246 °C). Observou-se que tanto para o polímero puro quanto para os sistemas estudados, a degradação por meio da temperatura ocorreu em um único processo.

Pode-se observar que tanto a temperatura de pico ( $T_p$ ) como a temperatura a 10 % de decomposição ( $T_{10\%}$ ) apresentaram um aumento ocasionado pela adição de vermiculita natural aos bionanocompósitos. Resultado semelhante foi encontrado no estudo de Carli, Crespo e Mauler<sup>(6)</sup>, que desenvolveram nanocompósitos de PHBV/montmorilonita modificada e PHBV/haloisita natural. O sistema com 3 % de vermiculita foi o que mais se aproximou do comportamento do PHBV puro, sendo este o bionanocompósito com menor estabilidade térmica entre os naturais.

A Fig. 2 (a) e (b) representa as curvas TG e DSC do polímero puro e dos bionanocompósitos a base de argila organofílica, respectivamente.



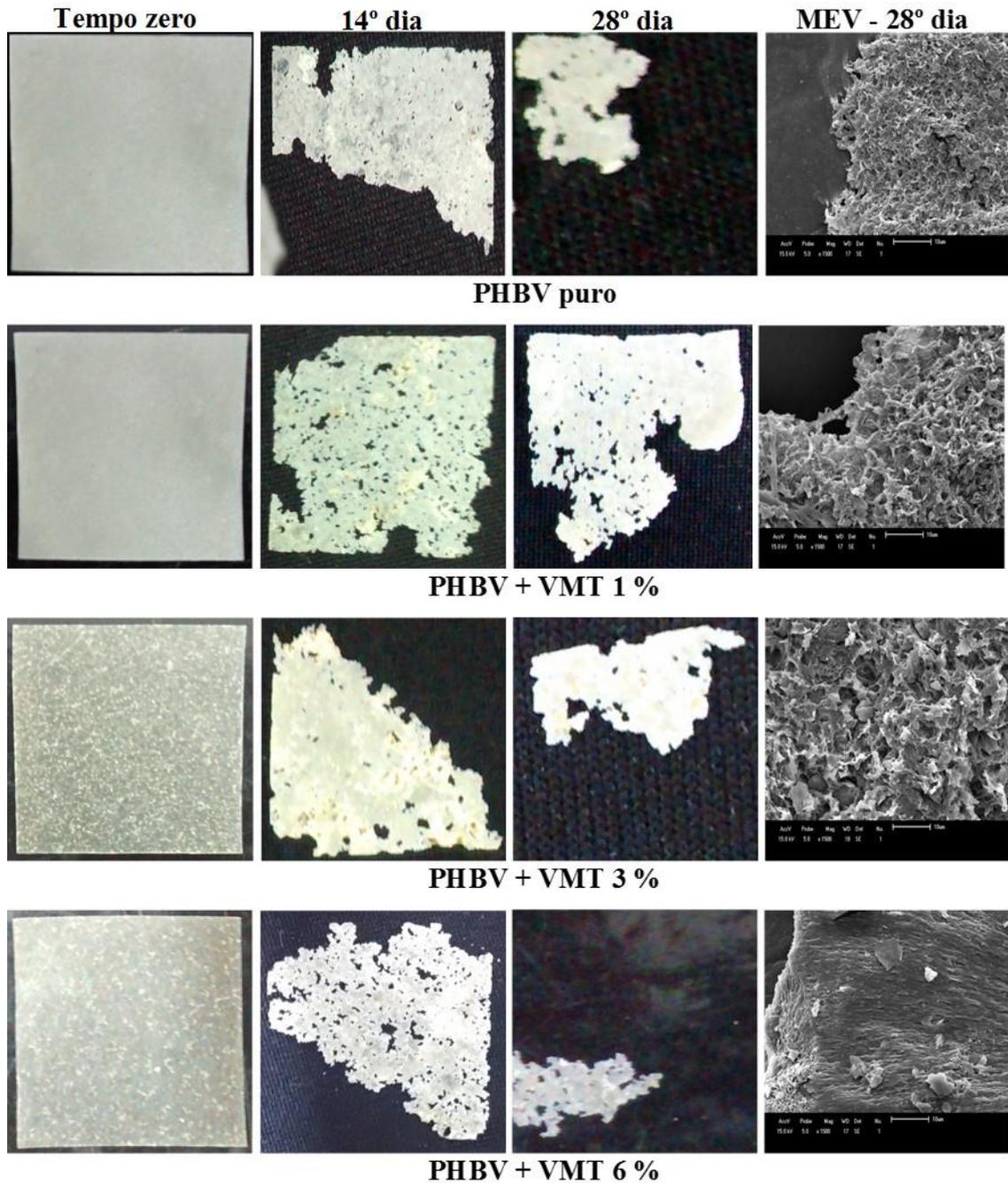
**Figura 2** - Curvas (a) TG e (b) DSC do PHBV puro e dos bionanocompósitos com argila organofílica.

Pode-se observar que a temperatura inicial de degradação dos sistemas organofílicos diminuiu em relação ao polímero puro a medida que se aumentou o teor de vermiculita modificada, passando de 236 °C do PHBV puro para 190 °C no sistema com 6 % de organoargila, com diferença significativa de mais de 45 °C. Isto indica que os sistemas com argila organofílica apresentaram uma estabilidade térmica menor que a do polímero puro e menor também que a dos bionanocompósitos com argila natural. Este efeito da argila organofílica foi observado por Gomes, Visconte e Pacheco<sup>(3)</sup> e Cervantes *et al.*<sup>(7)</sup>, que atribuíram essa diminuição da estabilidade térmica a presença de íons de alquilamônio que se degradam em temperaturas mais baixas e afetam a estabilidade térmica do sistema.

Assim como nos sistemas naturais, os sistemas com argila modificada também se decompuseram em uma única etapa. Os valores de  $T_p$  e  $T_{10\%}$  apresentaram um decréscimo respectivo ao teor de argila presente nos sistemas. Através da porcentagem de perda de massa, notou-se um comportamento semelhante aos estudos de Carli, Crespo e Mauler<sup>(6)</sup> e de Daitx *et al.*<sup>(8)</sup> que observaram que o resíduo nos seus sistemas aumentaram com o aumento no teor de carga no material.

### Teste Sturm - Biodegradação

Para avaliar a modificação na aparência dos filmes de PHBV e dos bionanocompósitos devido à biodegradação, foram registradas fotografias dos sistemas durante o teste e realizadas análises de MEV dos sistemas após o ataque microbiano (28º dia). As imagens estão representadas na Fig. 3.



**Figura 3** - Fotografias digitais dos filmes de PHBV puro e dos bionanocompósitos no tempo zero, no 14<sup>o</sup> dia e no 28<sup>o</sup> dia do ensaio de biodegradação e micrografias MEV (x 1500) após o teste.

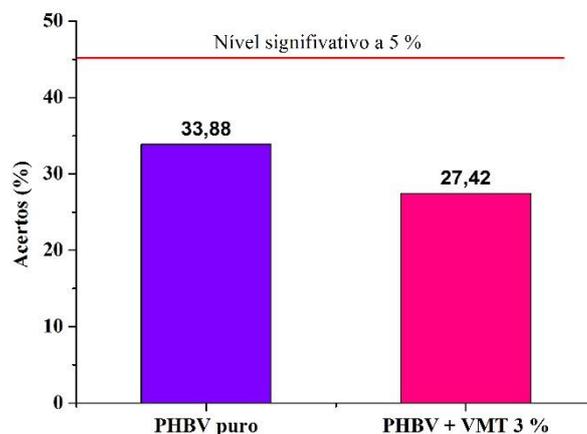
Pode-se verificar o intenso processo de biodegradação do material exposto ao teste Sturm. Percebe-se que, no 14<sup>o</sup> dia de ensaio, todos os sistemas já apresentam elevada biodegradação com alterações superficiais como a biodeterioração. Nota-se manchas mais amareladas e espessas na superfície dos filmes, assim como a diminuição da espessura do material. Estas manchas podem ser resultado da formação de colônias de fungos que digerem o polímero para se multiplicarem. Fato

semelhante foi relatado por Weng, Wang e Wang<sup>(9)</sup> no decorrer do teste de biodegradação de PHBV com diferentes teores de HV.

Após os 28 dias de biodegradação, os filmes apresentaram-se bastante frágeis para a realização de análise por MEV. Como pode ser visto, tanto o PHBV quanto os sistemas com vermiculita, sofreram o ataque de micro-organismos com diminuição da perda de massa e de espessura nos filmes. A heterogeneidade dos materiais após o teste Sturm permite observar alterações na distribuição da vermiculita. É evidente que a biodegradação influenciou fortemente na morfologia dos bionanocompósitos, como observado também por Arcos-Hernandez *et al.*<sup>(10)</sup> através de microscopia de força atômica na biodegradação de PHBV.

### Interação Embalagem/Alimento

Conforme avaliação das fichas do teste triangular e a tabela de probabilidade do provador acertar qual amostra se apresentava diferente entre os três iogurtes ofertados, obteve-se o resultado em porcentagem expresso na Fig. 4.



**Figura 4** - Porcentagem de acerto quanto à presença do filme no iogurte.

Observou-se que os iogurtes contendo os filmes de PHBV puro foram mais perceptíveis ao paladar do que os que continham os filmes de PHBV + VMT 3 %. No entanto, os dois sistemas indicaram que não há diferença sensorial entre as amostras ao nível de 5% de significância. Pois para isto, o número de acertos deveria ser igual ou superior a 45,16 %, correspondendo a 28 provadores dos 62 que realizaram o teste.

As observações gerais foram de que a diferença perceptível é bastante sutil, sendo que muitos nem a notaram, sendo 64,70 % dos acertos de pessoas que relataram serem consumidores assíduos de iogurte. Bueno<sup>(4)</sup> encontrou resultado semelhante para a embalagem de poli(ácido láctico) - PLA, onde não verificaram a diferença sensorial entre o iogurte com e sem embalagem de PLA. Na literatura ainda não foram relatadas análises deste tipo para bionanocompósitos, porém Bott, Stormer e Franz<sup>(11)</sup> já afirmaram que a segurança alimentar não será influenciada devido a exposição do consumidor a nanopartículas em contato com alimento.

## **CONCLUSÃO**

Observou-se que os sistemas desenvolvidos com vermiculita natural apresentaram uma estabilidade térmica ligeiramente maior que o PHBV puro e os bionanocompósitos com vermiculita organofílica apresentaram uma menor estabilidade térmica que está relacionada com os íons alquilamônios presentes na argila. A presença de crateras e diminuição de massa e espessura nos bionanocompósitos sugere a multiplicação dos micro-organismos, verificada por inspeção visual e MEV, evidenciando uma alta biodegradabilidade. Ao avaliar-se a interação produto-embalagem notou-se que nenhum possui diferença significativa a 5 % de probabilidade. Diante disso, os bionanocompósitos de PHBV/vermiculita são materiais biodegradáveis que apresentam potencial para aplicação como embalagens alimentícias.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem à PHB Industrial S/A pelo fornecimento do PHBV; à Mineração Pedra Lavrada da Paraíba pela vermiculita fornecida, ao Laboratório de Análise Sensorial de Alimentos do IFPI; ao Laboratório de Processamento de Polímeros da UAEMA/UFCG; ao Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados/UFPI; à CAPES pela bolsa de Pós Graduação e ao CNPq/Processo: 446530/2014-0.

## **REFERÊNCIAS**

1. ZAVERL, M.; SEYDIBEYOĞLU, M. Ö.; MISRA, M.; MOHANTY, A. Studies on recyclability of polyhydroxybutyrate-co-valerate bioplastic: multiple melt

- processing and performance evaluations. **Journal of Applied Polymer Science**, Candá, v. 125, p. 324-331, 2012.
2. BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, França, v. 34, p.125–155, 2009.
  3. GOMES, E. V. D.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Processo de organofilização de vermiculita brasileira com cloreto de cetiltrimetilamônio. **Cerâmica**, Rio de Janeiro, BR, v. 56, p. 44-48, 2010.
  4. BUENO, R. L. C. **Estudo da biodegradação e do potencial de utilização de Polilactato (pla) como embalagem para alimento fermentado**. 2010, 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Regional De Blumenau, Blumenau.
  5. BRASIL. **Análise Sensorial – Metodologia – Teste Triangular**. ABNT NBR ISO 4120:2013.
  6. CARLI, L. N.; CRESPO, J. S.; MAULER, R. S. PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: the effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties. **Composites: Part A**, Porto Alegre, BR, v. 42, p. 1601-1608, 2011.
  7. CERVANTES-UC, J. M.; RODRÍGUEZ, J. V. C.; TORRES, H. V.; MESÍAS, L. F. G.; PAUL, D. R. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA–FTIR. **Thermochimica Acta**, México, v. 457, p. 92-102, 2007.
  8. DAITX, T. S.; CARLI, L. N.; CRESPO, J. S.; MAULER, R. S. Effects of the organic modification of different clay minerals and their application in biodegradable polymer nanocomposites of PHBV. **Applied Clay Science**, Porto Alegre, BR, v. 115, 157-164, 2015.
  9. WENG, Y. X.; WANG, X. L.; WANG, Y. Z. Biodegradation behavior of PHAs with different chemical structures under controlled composting conditions. **Polymer Testing**, China, v. 30, p. 372-380, 2011.
  10. ARCOS-HERNANDEZ, M. V.; LAYCOCK, B.; PRATT, S.; DONOSE, B. C.; NIKOLIC, M. A. L.; LUCKMAN, P.; WERKER, A.; LANT, P. A. Biodegradation in a soil environment of activated sludge derived polyhydroxyalkanoate (PHBV). **Polymer Degradation and Stability**, Austrália, v. 97, p. 2301-2312, 2012.

11. BOTT, J.; STORMER, A.; FRANZ, R. A model study into the migration potential of nanoparticles from plastics nanocomposites for food contact. **Food Packaging and Shelf Life**, Alemanha, v. 2, p. 73-80, 2014.

**STUDY BIO-NANOCOMPOSITES POLY (3-HYDROXYBUTYRATE-CO-3-HYDROXYVALERATE)/VERMICULITE: THERMAL BEHAVIOR, MORPHOLOGICAL ASSESSMENT OF BIODEGRADATION AND INTERACTION PACKAGING/FOOD**

**ABSTRACT**

The aim of this study was to develop bio-nanocomposites poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) with natural vermiculite and organoclay by the melt intercalation and subsequently evaluate the thermal behavior by Thermogravimetry (TG) and Calorimetry Differential Scanning (DSC), biodegradation by visual inspection and Scanning Electron Microscopy (SEM) and the interaction packaging/food through sensory analysis. It was observed by the results of TG and DSC that natural systems were presented with a small rise in thermal stability while systems with organoclay had a lower thermal stability. By visual inspection and SEM there was an intense process of biodegradation of the material exposed to Sturm test and the action of micro-organisms in the bio-nanocomposites. It was observed that the sensory analysis were not perceptible organoleptic differences in the human palate food product packed by these materials. Thus, bio-nanocomposites natural vermiculite presented with results better thermal stability, high biodegradability and possibly inert in contact with food.

Keywords: biodegradation, thermal behavior, food packaging, sensory analysis.