

EFEITO DA MISTURA DE AMIDO MODIFICADO (RETICULADO) NAS PROPRIEDADES DO PBAT (POLI-BUTILENO ADIPATO-COTEREFALATO), APÓS LONGO PERÍODO DE ARMAZENAMENTO

Denise A. Grimaut,¹ Jania B. A. da Silva^{2,5*}, Paulo R. C. Correia³, Paulo V. F Lemos³, Santiago E. Areco⁴, Lucía Famá⁴, Silvia Goyanes⁴, Denílson J. Assis², Henrique R. Marcelino⁶, Carolina O. de Souza^{1,3,6}

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, Brasil.

²Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, Brasil.

³Programa de Doutorado em Biotecnologia – Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO), Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, Brasil.

⁴Faculdade de Ciências Exatas e Naturais da Universidade de Buenos Aires, Departamento de Física, Instituto de Física de Buenos Aires (IFIBA-CONICET). Cidade Universitária (1428), Buenos Aires, Argentina

⁵Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Colegiado de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas-BA, Brasil.

⁶Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, Brasil. Universidade Federal da Bahia - R. Barão de Jeremoabo, 147 - Ondina, Salvador - BA, 40170-115.

janiabetabia@ufrb.edu.br

RESUMO

O aumento do consumo de alimentos embalados, em consequência das mudanças no estilo de vida dos consumidores, tem levado à indústria buscar novos materiais sustentáveis e ecologicamente corretos, com o propósito de substituir os polímeros convencionais, e reduzir o impacto ambiental. Dentre os possíveis substituintes, encontram-se os polímeros biodegradáveis como o poli-butileno adipato-co-tereftalato (PBAT), no entanto este tem custo de produção elevado, e após longo período de armazenamento apresenta redução nas propriedades. O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades de filmes (blendas) de poli-butileno adipato-co-tereftalato (após 1800 dias de armazenamento - DPBAT) com amido reticulado (Cm), preparadas por extrusão (blenda) e termocompressão (filme). Foram preparadas diferentes proporções de DPBAT:Cm (70:30, 60:40 e 50:50 m/m). A incorporação de Cm ao DPBAT alterou significativamente as propriedades dos filmes, tornando-os mais rígidos (aumentando o módulo de Young em até 50%). A presença do amido reticulado (Cm) nos filmes os tornou menos hidrofóbicos (com diminuição do ângulo de contato e aumento do teor de umidade), no entanto esses parâmetros não variaram linearmente com a quantidade de amido reticulado na blenda (DPBAT:Cm). As microscopias mostraram uma distribuição não homogênea dos grânulos de Cm na matriz DPBAT. A preparação de blendas de DPBAT com amido reticulado (Cm) promoveu alteração nas propriedades dos filmes, podendo ser útil para o uso como embalagens de descarte rápido.

Palavras-chave: blenda; reticulação; amido; poli(adipato de butileno-co-tereftalato)

INTRODUÇÃO

O principal objetivo do setor alimentício nos dias atuais é a proteção dos alimentos contra a contaminação, e o dano ambiental que o setor gera por meio do desperdício de alimentos, como também pelo descarte de embalagens de um só uso. O crescimento populacional junto com as mudanças demográficas, aumento da expectativa de vida, crescimento de consumidores urbanos, mudanças nos estilos de vida resultaram em um aumento da demanda de alimentos embalados. O consumo deste tipo de alimentos aumentou nas últimas décadas, demonstrando uma taxa de crescimento anual de 5%, avaliado em US\$ 1,9 bilhões em 2020, e em 2030 poderá aumentar até US\$ 3,4 bilhões ⁽¹⁾. O mercado global de materiais de embalagem tem sido segmentado em papel/cartão, flexíveis (cerca de 64% são plásticos), plásticos rígidos, metais (aço e alumínio), vidro e outros. O papel/cartão e plásticos são os materiais mais utilizados como embalagens (78%)⁽²⁾. Os consumidores e os organismos reguladores estão conscientes para o desenvolvimento sustentável, exigindo que as indústrias de embalagens façam esforços para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis ou de substitutos adequados e ecologicamente corretos.

Os polímeros biodegradáveis tiveram um crescente interesse como uma opção em substituição aos polímeros convencionais, pois mostraram ser uma matriz ideal para desenvolvimento de embalagens, por apresentar comportamento similar (processamento térmico e aplicações) em comparação a alguns polímeros tradicionais ⁽³⁾.

Os polímeros biodegradáveis são classificados de acordo com a origem da matéria prima e o processo de sintetização, dividido em duas categorias, naturais e sintéticos ⁽⁴⁾. Entre os biodegradáveis de origem natural destaca-se o amido devido à natureza amplamente disponível e renovável, baixo custo, biodegradabilidade e fácil manipulação. As principais fontes deste polímero vem sendo pesquisadas mundialmente para avaliar o potencial para gerar um substituto dos plásticos convencionais. Independentemente da origem, o amido nativo ainda não tem muita aplicabilidade para embalagens, especialmente para a formação de filmes, devido à baixa resistência mecânica e alta absorção de umidade, por isso são empregadas técnicas de modificações física, química e enzimática, com o objetivo de melhorar as propriedades funcionais ⁽⁵⁾. A modificação química chamada reticulação, é realizada por meio de reação do amido com reagentes químicos, com o objetivo de introduzir novos grupos funcionais na cadeia molecular. As propriedades químicas e funcionais obtidas dependem da fonte, condições de reação, tipo de substituinte, grau de substituição e da distribuição do substituinte na cadeia ⁽⁶⁾.

Atualmente, o amido vem sendo utilizado nas indústrias de alimentos, farmacêutica, têxtil entre outras, como polímero termoplástico (TPS) para aplicações em embalagens, incluindo as alimentícias. Para obter o TPS é necessário o processamento termomecânico do amido nativo com adição de um plastificante (sorbitol, glicerol, poliéster, entre outros). Os filmes obtidos de TPS possuem propriedades melhoradas, porém inferiores aos plásticos convencionais, para vencer essas limitações, além das modificações químicas, são misturados a outros polímeros para obtenção de blendas. O poli-butileno adipato-co-tereftalato (PBAT) é uma opção interessante para a produção de embalagens biodegradáveis, com boas propriedades mecânicas, como alongação na ruptura e elasticidade. ⁽⁷⁾ No entanto, ao longo do tempo, esse polímero pode sofrer degradação a qual gera a divisão da cadeia polimérica em oligômeros e, eventualmente em monômeros, levando à redução nas propriedades, quando associado a outros polímeros (blendas), como por exemplo o amido modificado pode apresentar uma vida útil maior, uma vez que suas propriedades podem ser parcialmente recuperadas, após longo período de armazenamento. Em função do exposto, blendas de PBAT (após longo período de armazenamento) e amido quimicamente modificado (reticulado) surgem como uma interessante alternativa para preparação de filmes, podendo ser utilizado como embalagens que cumprem com as demandas atuais de sustentabilidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

PBAT adquirido pela BASF (Ludwigshafen, Alemanha) sob a marca Ecoflex™ (tempo de armazenamento de 1800 dias), armazenado em recipiente do fabricante protegido da luz a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e 75% UR. Foram utilizadas amostras comerciais de amido de batata (*Solanum tuberosum*) (Yoki, Brasil). Os reagentes trimetafosfato de sódio (STMP), tripolifosfato de sódio (STPP), sulfato de sódio, hidróxido de sódio, ácido clórico e fosfato de sódio monobásico, grau analítico.

Modificacao química do amido (Reticulação)

O amido de batata foi reticulado com STMP/STPP (trimetafosfato de sódio e tripolifosfato de sódio, respectivamente)⁽⁶⁾. Aproximadamente 100 g de amido de batata foram dispersos em água destilada (250 g.mL⁻¹), seguido da adição de sulfato de sódio (10% p/p, com base no peso seco do amido) e 4,0 g dos agentes de reticulação STMP e STPP (99:1). Após homogeneização, o pH da mistura foi ajustado para 10,5 pela adição de hidróxido de sódio (1M). A agitação (180 rpm) foi então realizada durante 1 hora a 45°C com pH ajustado para 5,5 pela adição de solução de ácido clorídrico (1M). O amido reticulado foi centrifugado e lavado sete vezes para remover o teor de fósforo livre (3450g; 15 minutos). O precipitado foi seco em estufa (40°C) por 24 horas e armazenado.

Preparação dos Filmes

Blendas de DPBAT/amido reticulado (Cm) foram preparadas. As composições foram selecionadas com base em estudos anteriores^(8,9). Primeiro, o amido reticulado foi misturado com glicerol nas concentrações mostradas na Tabela 1, resultando em uma dispersão de Cm. Em uma segunda etapa, a dispersão foi misturada fisicamente com grânulos de DPBAT. Finalmente, as diferentes composições foram extrudadas. A extrusão das diferentes proposções foi realizada em extrusora dupla rosca AX plástico (modelo DR1640, AX Plastic, Brasil). Velocidade de processamento de 60 rpm. O programa de aquecimento das zonas da alimentação (zona 1) a zona da matriz (zona 8) de 80, 90, 100, 105, 105, 110, 110°C.⁽⁷⁾

Tabela 1 - Composição das Blendas de DPBAT/Cm

Amostras	Amido reticulado (Cm)	Glicerol (g)	DPBAT (g)
DPBAT	-	-	100
DPBAT:Cm(70:30)	22,5	10,0	70
DPBAT:Cm(60:40)	30,0	10,0	60
DPBAT:Cm(50:50)	37,5	12,5	50

Posteriormente a extrusão, os *pellets* foram utilizados para preparar os filmes por termocompressão, utilizando uma prensa hidráulica (Ph 70 M4 Morano). Os *pellets* (~4 g) foram colocados entre placas de *Teflon* e aquecidos a ~130°C por 15 min. Em seguida a pressão foi aumentada para 56 kPa e a temperatura diminuída para ~40°C. Filmes de DPBAT foram preparados seguindo as mesmas condições e etapas de preparação dos demais filmes (blendas): extrusão e termocompressão dos grânulos. Os filmes resultantes foram armazenados em umidade relativa de 56% por 24 horas antes de serem analisados.

Caracterização dos filmes

A análise morfológica dos filmes foi realizada com microscópio eletrônico de varredura (MEV, Zeiss DSM982); O teor de umidade (MC) determinado de acordo com o método padrão da AOAC⁽¹¹⁾, e um tensiômetro óptico *Attention Theta* (Biolin Scientific, Suécia) foi usado para medir o ângulo de contato (CA); A espessura dos filmes foi medida com um micrômetro digital (resolução de 0,001 mm)⁽⁸⁾. Testes de tração uniaxial foram realizados usando um *Brookfield Texture Analyzer* (CT3-100, EUA) de acordo com ASTM-D882.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1A mostra a superfície homogênea do DPBAT, já as imagens da superfície de fratura dos outros filmes mostram duas fases imiscíveis na blenda (Figura 1B – E), observa-se que os grânulos do Cm não foram desestruturados completamente durante o processamento e distribuídos na matriz de DPBAT, resultando em uma material não homogêneo. A presença de lacunas na interface entre os grânulos de Cm e a matriz DPBAT indica falta de adesão entre os componentes da blenda. O processo de reticulação pode aumentar a resistência e a compactação dos grânulos de amido⁽⁶⁾, necessitando de maior energia termomecânica (durante a extrusão) para promover a mistura com o DPBAT.

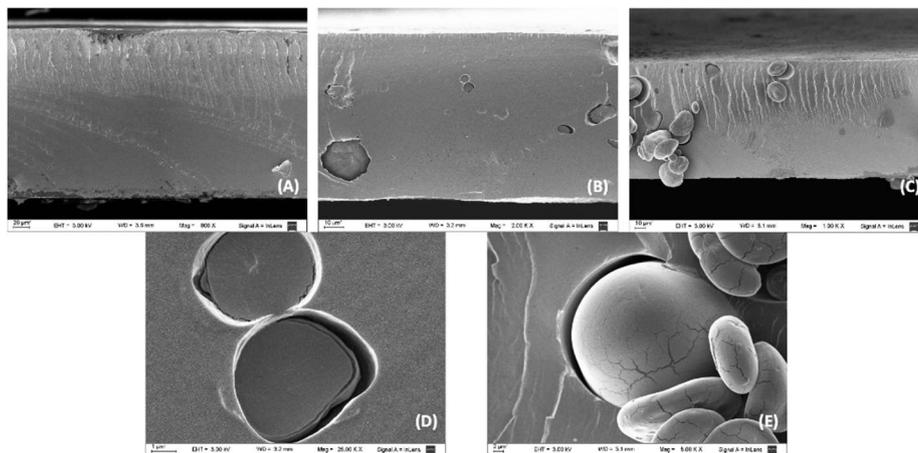


Figura 1: Micrografias em corte transversal dos filmes (a), DPBAT; (b) DPBAT:Cm (70:30); (c) DPBAT:Cm (60:40); (d) e (e) DPBAT:Cm (50:50)

O teor de umidade dos filmes variou de 0,5% (DPBAT) a 5% (DPBAT:Cm), dependendo da composição da blenda (Tabela 2). A incorporação de Cm e glicerol no DPBAT resultou na diminuição do ângulo de contato (CA) dos filmes. No entanto, essa diminuição não foi proporcional ao teor de Cm na blenda. Este resultado está consistente com os dados de teor de umidade. A espessura dos filmes variou dependendo da composição da blenda, entre 133 e 185 μm . O DPBAT apresentou resistência à tração ($\sigma = 6,86 \text{ Mpa}$), alongamento à ruptura ($\epsilon = 31,93\%$) e módulo ($E = 32,82 \text{ MPa}$) inferiores ao filme de PBAT (sem armazenamento), $\sigma = 20 \text{ MPa}$, $\epsilon = 468\%$ e $E = 93 \text{ MPa}$, o que significa uma redução da resistência à tração em 65%, alongamento na ruptura de 93% e módulo de Young de 65%⁽⁸⁾. Outros autores relataram valores semelhantes com $\sigma = 32\text{-}36 \text{ MPa}$, $\epsilon = 600\%$ e $E = 20\text{-}60 \text{ MPa}$ ⁽¹³⁾, demonstrando a degradação do PBAT após um longo período de armazenamento (1800 dias).

Tabela 2: Espessura, Umidade, Ângulo de contato (θ), e parâmetros mecânicos (σ , ϵ e E) dos filmes

Filme	Espessura (μm)	Umidade (%)	Ângulo de contato (θ)	Resistência a tração (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Young (Mpa)
DPBAT	185 \pm 45	0,5 \pm 0,01	102,39°	5,47 \pm 1,31	31,94 \pm 9,21	32,83 \pm 3,94
DPBAT:Cm(70:30)	143 \pm 29	4,0 \pm 0,04	72,25°	1,86 \pm 0,81	7,07 \pm 3,43	30,85 \pm 4,72
DPBAT:Cm(60:40)	133 \pm 15	2,5 \pm 0,05	64,59°	0,98 \pm 0,43	2,38 \pm 0,95	39,95 \pm 8,83
DPBAT:Cm(50:50)	144 \pm 23	5,5 \pm 0,05	83,75°	3,16 \pm 0,38	9,31 \pm 1,05	53,28 \pm 10,38

As blendas de DPBAT/Cm contendo glicerol, alteraram os parâmetros mecânicos (σ , ϵ e E) dos filmes. Esse comportamento pode ser atribuído principalmente ao tipo de modificação do amido utilizado, pois a esterificação (reticulação) altera a estrutura molecular do polímero, o que pode levar ao aumento da viscosidade e resistência ao cisalhamento⁽¹²⁾, o aumento desses parâmetros pode ter contribuído para a má dispersão do Cm no DPBAT durante o processamento por extrusão, resultando na diminuição da resistência à tração e do alongamento. No entanto, a resistência obtida pela reticulação do amido (preferencialmente ligações covalentes) pode ter contribuído para o aumento do módulo de *Young* dos filmes (Tabela 2).

CONCLUSÕES

Os filmes preparados com o DPBAT (após longo período de armazenamento), mostraram uma diminuição considerável nos parâmetros mecânicos. A preparação de blendas de DPBAT/Cm e glicerol promoveu a alteração das propriedades dos filmes. A presença de Cm e glicerol nos filmes os tornou menos hidrofóbicos, diminuindo o ângulo de contato e aumentando o teor de umidade. No entanto, esses parâmetros não se alteraram proporcionalmente ao teor de amido reticulado na blenda (DPBAT:Cm), comportamento atribuído má distribuição dos componentes na mistura, conforme mostrado nas imagens microscópicas.

REFERÊNCIAS

1. KUMAR, S.; DWSHMUKH, R., Packaged Food Market by Type (Dairy Products, Confectionery, Packaged Produce, Bakery & Snacks, Meat, Poultry & Seafood, Ready Meals, and Others) Sales Channel (Supermarket/Hypermarket, Specialty Stores, Grocery Stores, Online Stores, and Others: Global Opportunity Analysis and Industry Forecast (2021), pp. 2021-2030.
2. SASAKI, Y.; ORIKASA, T., NAKAMURA, N., HAYASHI, K., YASAKA, Y., MAKINO, N., SHOBATAKE, K., KOIDE, S., SHIINA, T., Optimal packaging for stawbeery transportation: Evaluation and modeling of the relationship between food loss reduction and environmental packaging, *Journal of Food Engineering*, v. 314, p. 110767, 2022.
3. GEORGE, A., SANJAY, M. R., SRISUK, R., PARAMESWARAPILLA, J., SIENGCHIN, S., A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites, *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 154, p. 329-338, 2020.
4. NANDA, S.; PATRA, B. R., PATEL, R., BAKOS, J., DALAI, A. K., Innovations in applications and prospects of bioplastics and biopolymers: a review, *Environmental Chemistry Letters*, v. 20, p. 379-395, 2022.
5. AVÉROUS, L.; POLLET, E., *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*, Green Energy and Technology, London: Springer-Verlag, 2012.
6. LEMOS ,P. V. F.; OPRETZKA, L. C. F.; ALMEIDA L. S.; GUIMARÃES CARDOSO L. ; DA SILVA J. B.; OLIVEIRA DE SOUZA, C.; VILLAREAL ,C. F.; DRUZIAN, J. I., Preparation and characterization of C-phycoyanin coated with STMP/STPP cross-linked starches from different botanical sources, *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 159, p. 739-750, 2020.

7. GONZÁLEZ SELIGRA, P.; ELOY MOURA, L.; FAMÁ, L.; DRUZIAN, J.I.; GOYANES, S., Influence of incorporation of starch nanoparticles in PBAT/TPS composite films. *Polymer International*, v. 65(8), p. 938-945, 2016.
8. DA SILVA, J. B. A.; BRETAS, R. E. S.; LUCAS, A. A.; MARINI, J; DA SILVA, A. B.; SANTANA, J. S.; DRUZIAN, J. I, Rheological, mechanical, thermal, and morphological properties of blends poly (butylene adipate-co-terephthalate), thermoplastic starch, and cellulose nanoparticles. *Polymer Engineering & Science*, v. 60(7), p. 1482-1493, 2020.
9. DA SILVA, J. B.A.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I, Cassava starch-based films plasticized with sucrose and inverted sugar and reinforced with cellulose nanocrystals. *Journal of Food Science*, v.77(6), p. N14-N19, 2012.
10. ASTM-D882-00, American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Tensile Properties Of Thin Plastic Sheetting.
11. CUNNIFF, P. A., Official Methods of Analysis of AOAC International, 16th Edition. Gaithersburg, MD, 1999.
12. HOOVER, R., Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrates Polymers*, v. 45, p. 253–267, 2001.
13. BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*, v. 34(2), p. 125-155, 2009.

EFFECT OF THE MIXTURE OF MODIFIED (CROSS-LINKED) STARCH ON THE PROPERTIES OF PBAT (POLY-BUTYLENE ADIPATE-CO-TEREPHTHALATE) AFTER LONG PERIOD OF STORAGE

ABSTRACT

The increase in the consumption of packaged foods, as a result of changes in the lifestyle of consumers, has led the industry to seek new sustainable and ecologically correct materials, with the purpose of replacing conventional polymers, and reducing environmental impact. Among the possible substituents, there are biodegradable polymers such as poly-butylene adipate-co-terephthalate (PBAT), however this has a high production cost, and after a long period of storage it presents a reduction in properties. The objective of this work was to evaluate the properties of films (blends) of poly-butylene adipate-co-terephthalate (after 1800 days of storage - DPBAT) with cross-linked starch (Cm), prepared by extrusion (blend) and thermocompression (film). Different ratios of DPBAT:Cm (70:30, 60:40 and 50:50 m/m) were prepared. The incorporation of Cm into DPBAT significantly changed the properties of the films, making them more rigid (increasing the Young's modulus by up to 50%). The presence of cross-linked starch (Cm) in the films made them less hydrophobic (decreasing the contact angle and increasing the moisture content), however these parameters did not vary linearly with the amount of cross-linked starch in the blend (DPBAT:Cm). Microscopy showed a non-homogeneous distribution of Cm granules in the DPBAT matrix. The preparation of blends of DPBAT with cross-linked starch (Cm) promoted changes in the properties of the films, which may be useful for use as quick-disposal packaging.

Keywords: *blend; crosslinking; starch; poly(butylene-co-terephthalate adipate)*