Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
06 a 10 de Novembro de 2022 | Águas de Lindóia – SP – Brasil

CARACTERIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA COM DIFERENTES TEORES DE GLICEROL

Nicole M. da Costa[1*], Marcia B. Schuster[1], Marlene Bampi[1], Tainara L. Freitag[1], Renan G. Bin[1] e Bruna L. Silva[6]

1 - Departamento de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química, Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Pinhalzinho, SC.
nicolemcosta@hotmail.com
2 – Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Joinville, SC.

RESUMO

Devido à alta demanda de plástico e a necessidade de reduzir sua obtenção por fontes não renováveis, este trabalho teve como objetivo explorar a produção de filme biodegradável de amido de mandioca e analisar as porcentagens do plastificante glicerol utilizados na sua obtenção. Foram produzidos biofilmes com 0, 10, 20, 30 e 40% de glicerol e caracterizados quanto espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e biodegradação. Os resultados de FTIR apresentaram bandas características de amido e glicerol, com pequenas variações devido às interações da mistura, a incorporação do glicerol não alterou a estrutura química dos biofilmes em relação ao filme puro de amido. Por fim, a biodegradação permitiu a visualização da característica essencial ao biofilme, sua degradação. Comparativamente as amostras não sofreram alteração de tamanho em relação ao inicial, contudo tornaram-se mais frágeis e quebradiças nos maiores tempos de ensaio. A biodegradação foi atenuada nas amostras sem glicerol e com 20% do plastificante, comprovado pela análise FTIR dos filmes após 7 dias, com picos menos intensos e características de lixiviação do glicerol no solo e clivagem das ligações glicosídicas do amido. A relação glicerol/amido permitiu demonstrar que o efeito do plastificante alterou significativas propriedades do filme de amido de mandioca, principalmente na amostra com 20% de glicerol, demonstrando que este indicativo pode viabilizar sua utilização como plástico biodegradável.

Palavras-chave: *amido de mandioca; filmes biodegradáveis; glicerol; degradação.*

INTRODUÇÃO

Em vista a alta demanda de plásticos da atualidade e o consumo contínuo, muitas linhas de pesquisam visam hoje avaliar a produção desse material a partir de fontes renováveis. Os filmes biodegradáveis são materiais produzidos majoritariamente de fontes renováveis e biodegradáveis e é uma alternativa promissora para substituir, ao menos em parte, os polímeros sintéticos convencionais das embalagens plásticas.

Em síntese, a biodegradação de um polímero é o processo intrínseco pelo qual microrganismos e suas enzimas consomem este polímero como fonte de nutrientes, em

condições normais de umidade, temperatura e pressão. A escolha do material a ser utilizado na formulação dos filmes é muito importante, pois deste dependerão as interações entre os componentes do material que poderão interferir nas suas propriedades térmicas.

Em meio às possibilidades de fontes renováveis, o amido de mandioca é considerado um polímero com elevado potencial para produzir embalagens biodegradáveis, devido ao seu baixo custo de obtenção e abundância para utilização em escala industrial. Além disso, é biodegradável quando lançado no meio ambiente.

A obtenção dos filmes, assim como a de coberturas biodegradáveis está baseada na dispersão ou solubilização dos biopolímeros em um solvente (água, etanol ou ácidos orgânicos) e acréscimo de aditivos (plastificantes ou agentes de liga) obtendo-se uma solução ou dispersão filmogênica. Devido à linearidade das moléculas de amilose em solução há uma tendência destas moléculas a se orientarem paralelamente, aproximando-se o necessário para a formação das ligações de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes. Após a gelatinização térmica dos grânulos com excesso de água, a amilose e a amilopectina se dispersam na solução aquosa. No final, estas coberturas devem passar por uma operação de secagem para reorganização, formando uma matriz contínua que dá origem aos filmes.

Para os filmes a base de amido, os plastificantes mais empregados são os polióis, como glicerol e sorbitol, porém os efeitos provocados pelo glicerol são mais acentuados que os provocados pelo sorbitol. O glicerol devido à sua compatibilidade e interação com as cadeias de amido, aumenta a mobilidade molecular e, consequentemente, a flexibilidade dos filmes de amido. Consequentemente a esta maior mobilidade, o material sintetizado possui uma menor temperatura de transição vítrea (Tg), pois o plastificante facilita a transição entre o estado de maior rigidez do material e um estado mais flexível.

A determinação da concentração adequada de plastificante na formulação de filmes é importante, pois quando adicionado em baixa concentração causam um efeito chamado antiplastificante (teores menores que 10g de glicerol/100g de água)[(1)], onde o plastificante não interage com a matriz polimérica o suficiente para aumentar a mobilidade molecular, apenas aumenta o grau de interações e a rigidez desta matriz, causando a redução da flexibilidade e hidrofilicidade. Por outro lado, a adição excessiva de plastificante causa a sua migração deixando a superfície do filme pegajosa, dificultando a sua aplicação.

Com isso, neste trabalho foi realizado a preparação de filmes de amido de mandioca como matriz polimérica, buscando explorar a quantidade de plastificante (glicerol) incorporado à solução filmogênica e, assim, avaliar suas propriedades térmicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados para a elaboração dos filmes foi o amido de mandioca (polvilho doce da marca Amitec, Goioerê-PR) que foi cedido pela própria empresa fabricante e o glicerol (Glicerina PA ACS da marca Biotec).

Os filmes foram produzidos por *casting* conforme metodologia de Gontard[(2)], com algumas adaptações. Foram estudadas formulações com 5% (m/m) de amido em água destilada e glicerol variando de 0, 10, 20, 30 e 40% (m/m) em relação ao amido. Todos os componentes foram misturados com agitação magnética a 75 °C ($\pm$ 5 °C) durante 20 minutos. Na sequência a solução filmogênica foi vertida em placa Petri de polipropileno com 90 mm de diâmetro (2,36 mg/mm²), e na sequência levadas à estufa para secagem a 40 °C por 24 horas.

Os filmes foram destacados das placas após a retirada da estufa e acondicionados em dessecador contendo sílica gel para alcançar equilíbrio no teor de umidade. A Tabela 1 representa a nomenclatura utilizada para as amostras.

Tabela 1: Nomenclatura das amostras com diferentes porcentagens de glicerol.

Porcentagem de glicerol (%)	Nomenclatura
40	A-40G
30	A-30G
20	A-20G
10	A-10G
0	A-0G

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os filmes foram analisados utilizando-se a espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) (INVENIO-S da marca Bruker), do Laboratório Multiusuário da UDESC Joinville (CCT) e os dados foram gerados pelo programa OPUS *Version* 8.2. Foram avaliadas a presença de grupos funcionais para identificação do amido e glicerol. As amostras foram colocadas no acessório ATR e depois analisadas no modo de transmissão, fazendo 64 varreduras por experimento com resolução de 4 cm^{-1} . As análises espectrofotométricas foram realizadas na faixa espectral de 400–4000 cm^{-1} . O mesmo procedimento foi realizado nas amostras após 2, 4 e 7 de biodegradação.

Biodegradabilidade

A avaliação da biodegradabilidade foi feita segundo a metodologia de Martucci e Ruseckaite[3] com algumas adaptações. Para isso foi utilizado solo com pH 4,57 (Norma ISO 10390, Soil quality- Determination of pH[4], medido no laboratório do curso de Zootecnia da Udesc Oeste. Um solo comum na região oeste de Santa Catarina sendo bastante argiloso e mais ácido, adicionado a formas metálicas. A avaliação da biodegradação é quando os filmes são enterrados e expostos à microbiota natural do solo[3].

Os filmes foram cortados em quadrados de 2 cm x 2 cm e desidratados em estufa a 60°C até adquirirem massa constante. Em seguida, eles foram acondicionados em pedaços de malha de alumínio, a fim de garantir o contato entre o filme e o solo e facilitar a retirada da amostra após o ensaio. As malhas contendo as amostras foram dobradas com os filmes dentro e enterradas no solo. Água foi adicionada a cada dois dias para manter a umidade do solo em 40%. A visualização ótica da biodegradação foi feita em 4 períodos: 2, 4, 7 e 14 dias

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de FTIR foi empregada para analisar as possíveis interações dos diferentes teores de glicerol na produção dos biofilmes. De um modo geral, os espectros dos biofilmes apresentaram bandas mais intensas conforme aumentou-se a quantidade de glicerol. Vale ressaltar que, não houve a identificação de bandas em diferentes regiões, o que caracteriza a ausência de subprodutos. entre o amido e o glicerol[5]. O glicerol afetou a banda normalmente associado ao alongamento anti-simétrico das ligações C-O-C[6], este pico estreito inicialmente observado em 1148 cm^{-1} em filmes sem glicerol foi deslocado para 1150,5 e 1151,7 cm^{-1} na amostra com 10% de glicerol e nas demais amostras, respectivamente.

A banda próxima a 990 cm-1 produziu picos com maior intensidade à medida que aumentou a quantidade de glicerol no biofilme, assim como para Bergo et al.[7], que produziu filmes de amido de mandioca com a incorporação de 0, 15, 30 e 45% de glicerol, a banda próxima a esta faixa teve maior intensidade quando 45% de glicerol foi incorporado ao biofilme. Nordin et al.[8] ressalta que o pico próximo a 859 cm-1 é atribuído ao alongamento

simétrico das ligações de C-H e C-H2 do amido, pode-se visualizar que a incorporação de glicerol deslocou este pico para 850 cm-1, nas amostras A-10G, A-20G e A-30G e 854 cm-1 na amostra A-40G.

Comparando-se os espectros, podem ser observadas pequenas diferenças na forma e intensidade de algumas bandas, e isso se deve às interações presentes nas misturas, principalmente com a incorporação do glicerol. Contudo, os espectros obtidos no geral apresentam semelhança na estabilidade dos biofilmes não ocorrendo reações químicas indesejadas, com o aumento da quantidade de glicerol, com isso bandas em regiões diferentes. Comparativamente as amostras não sofreram alteração de tamanho em relação ao inicial, contudo tornaram-se mais frágeis e quebradiças nos maiores tempos de ensaio.

Fernandes et al.[9] produziu filmes de amido Solanum lycocarpum St. Hill e glicerol e visualmente as amostras na primeira semana de degradação apresentaram-se mais frágeis e enrugadas. Xie el al.[10] que produziu filmes de amido de milho com glicerol e líquido iônico como plastificantes, notou que todas as amostras com glicerol apresentaram maior biodegradação que com o líquido iônico e constatou que o glicerol não produz alta capacidade para inibir o ataque de bactérias do solo.

Schlemmer et al.[11], estudando blendas elaboradas a partir de poliestireno e amido de mandioca com glicerol e óleo de buriti como plastificantes, verificou que a degradação de suas amostras era influenciada principalmente pelo teor amido em relação ao poliestireno e dava-se em maior proporção quando utilizado óleo de buriti, houve uma redução no comprimento das cadeias moleculares da blenda.

A solubilidade das amostras tem relação importante com a biodegradação pois quanto mais solúveis maior é capacidade da microbiota do solo influenciar na desestruturação das ligações amido-glicerol[11]. A técnica de FTIR foi empregada para analisar as possíveis interações dos diferentes teores de glicerol na biodegradação dos biofilmes durante 7 dias. Espectro de FTIR para os biofilmes (a) sem glicerol (A-0G), (b) com 20% de glicerol (A-20G) e (c) com 40% de glicerol (A-40G) após biodegradação de 7 dias. As bandas entre 3200-3400 cm^{-1} para as amostras degradadas A-0G e A-20G apresentaram uma redução significativa, praticamente não sendo registrado bandas nesta faixa, além disso os dois apresentaram-se muitos semelhantes, a exceção da banda em 1000 cm^{-1} na qual o espectro da amostra de 20% de glicerol apresentou-se mais intenso. Na amostra degradada A-40G é observado uma redução na intensidade de todos os picos e na banda próxima a 2880 cm^{-1} o ombro, característico da amostra sem biodegradação, desapareceu.

Para Torres et al.[13] que produziu filmes de amido de batata doce com glicerol, o primeiro mecanismo de degradação está associado a lixiviação do glicerol. Na faixa entre 3200-3400 cm^{-1} o pico largo reduz de intensidade devido a esta degradação e nas suas análises explica a alta perda de massa das amostras nas primeiras 24 horas de teste. Este resultado também pode ser observado nas amostras A-0G e A-20G, porém em A-40G este mecanismo de degradação não ocorreu da forma esperada, o que pode sugerir que a alta incorporação de plastificante torna o biofilme com menor facilidade de decomposição.

Todas as amostras quando biodegradadas apresentaram picos com redução de intensidade na banda 1040-1150 cm-1, esta banda é característica da α-amilase e a redução está associada a ação da α-amilase na clivagem das ligações glicosídicas do amido.

Brandelero et al.[14], produziu filmes de amido de mandioca-quitosana e como plastificante o glicerol, relatando que todos os picos no espectro de FTIR após 45 dia de degradação diminuíram drasticamente de intensidade e destaca que esta ação é devido a ação dos microorganismos causando uma redução nas substâncias químicas que compõem os filmes.

CONCLUSÕES

A produção de filmes biodegradáveis a partir de amido de mandioca com a incorporação do plastificante glicerol mostrou-se promissora e confirma sua viabilidade como forma de redução dos plásticos sintéticos no meio ambiente.

Verificou-se que glicerol incorporado ao amido de mandioca influenciou na solubilidade dos biofilmes apresentando porcentagens levemente maiores quando utilizado (58% A 73%), destacando o caráter hidrofílico do plastificante e, com isso, a sua possível utilização em encapsulamento de medicamentos e envoltórios de balas.

Os resultados de FTIR apresentaram bandas características de amido e glicerol, com pequenas variações devido às interações da mistura, a incorporação do glicerol não alterou a estrutura química dos biofilmes em relação ao filme puro de amido. Por fim, a biodegradação permitiu a visualização da característica essencial ao biofilme, sua degradação, esta foi atenuada nas amostras sem glicerol e com 20% do plastificante, o que foi comprovado pela análise FTIR dos filmes após 7 dias, com picos menos intensos e características de lixiviação do glicerol no solo.

A relação glicerol/amido permitiu demonstrar que o efeito do plastificante alterou significativas propriedades do filme de amido de mandioca, sendo que as menores incorporações de glicerol (A-10G e A-20G), conferiram maior biodegradação dos filmes, este indicativo pode viabilizar sua utilização como plástico biodegradável. Entretanto, faz-se necessário maiores estudos sobre as propriedades do biofilme, principalmente uma análise mecânica para entendermos melhor as suas aplicações.

REFERÊNCIAS

1. GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSSELL, P.; COLONNA, P. Antiplasticization and oxygen permeability of starch–sorbitol films. Carbohydrate Polymers, 43:33–37, 2000.
2. GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J-L. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. Journal of Food Science, v. 57, n. 1, p. 190–195, 1992.
3. MARTUCCI, J. F.; RUSECKAITE, R. A. Biodegradation of three-layer laminate films based on gelatin under indoor soil conditions. Polymer Degradation and Stability, v. 94, n. 8, p. 1307–1313, 2009.
4. ISO 10390:2005(E). Soil quality- Determination of pH.
5. ZHANG, Y.; HAN, J. H. Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. *Journal of Food Science*, *71*(6), E253-E261, 2006
6. VAN SOEST, J. J. G.; TOURNOIS, H.; DE WIT, D.; VLIEGENTHART, J. F. G. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier transform IR spectroscopy. Carbohydr. Res. 279, 201, 1995.
7. BERGO, P.; SOBRAL, P. J. A.; PRISON, J. M. Effect of glycerol on physical properties of cassava starch films. Journal of Food Processing and Preservation, v. 34, n.2, p. 401-410, 2010.
8. NORDIN, N.; OTHMAN, S. H.; RASHID, S. A.; BASHA, R. K. Effects of glycerol and thymol on physical, mechanical, and thermal properties of corn starch films. Food Hydrocolloids, Volume 106, 2020.
9. FERNANDES, A.; CARDOSO, J.; GOMES, J.; ASCHERI, D. Elaboração e Caracterização de Filmes Biodegradáveis de Amido de Solanum lycocarpum St. Hill e Glicerol. Fronteiras: Journal of Social, Technological and Environmental Science, 8(1), 362-378, 2019.
10. XIE, F.; FLANAGAN, B. M.; LI, M.; SANGWAN, P.; TRUSS, R. W.; HALLEY, P. J.; STROUNINA, E. V.; WHITTAKER, A. K.; GIDLEY, M. J.; DEAN, K. M.;

SHAMSHINA, J. L.; ROGERS, R. D.; MCNALLY, T. Characteristics of starch-based films plasticised by glycerol and by the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate: A comparative study. Carbohydrate Polymers, v. 111, p. 841-848, 2014.

11. 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, 20(1), 6-13, 2010.
12. TORRES, F. G.; TRONCOSO, O. P.; TORRES, C.; DÍAZ, D. A.; AMAYA, E. Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. International Journal of Biological Macromolecules 48, 603–606, 2011.
13. AZEVEDO, H. S.; GAMA, F. M.; REIS, R. L. In Vitro Assessment of the Enzymatic Degradation of Several Starch Based Biomaterials. Biomacromolecules 4, 1703–1712, 2003.
14. BRANDELERO, R. P. H.; ALFARO, A. T.; MARQUES, P. T.; BRANDELERO, E. M. New Approach of Starch and Chitosan Films as Biodegradable Mulching. Rev. Virtual Quim., 11 (3), 686-698, 2019.