



## Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a base de carragena e amido

### *Development of biodegradable films based on carrageenan and starch*

Guilherme Augusto Moraes de Jesus \*, Elton Guntendorfer Bonafé †,

#### RESUMO

A carragena já vem sendo utilizada em alimentos, como bebidas lácteas, carnes, e em pesquisas utilizado como hidrogel físico. Visto sua utilização com hidrogéis, vale a tentativa da produção de filmes com esse material. Atualmente, os filmes biodegradáveis têm se mostrado uma ótima alternativa em relação às fontes não renováveis devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, além disso, vem sendo estudados para diferentes aplicações, como curativos, na produção de embalagens alimentares, assim como a parte ecológica, já que são biodegradáveis, não gerando resíduos excessivos, como derivados de polímeros sintéticos. Nesse sentido, busca-se produzir filmes biodegradáveis a base de kappa-carragena, untamente com amido, que já vem sendo amplamente utilizados por não apresentarem custos elevados. A produção do novo material, em triplicata, foi com  $\kappa$ -carragena, amido, álcool polivinílico, glicerol. As características do material foram avaliadas pela caracterização em análises espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a determinação da coloração. Os filmes apresentaram ausência de coloração, maiores estabilidades térmicas em filmes com maior teor de amido, com boa processabilidade, homogeneidade definida e facilidade de manuseamento.

**Palavras-chave:** Biopolímeros, Fontes Renováveis, Embalagem Alimentar.

#### ABSTRACT

Carrageenan has already been used in food, such as dairy drinks, meat, and in research used as a physical hydrogel. Given its use with hydrogels, it is worth trying to produce films with this material. Currently, biodegradable films have been defined as a great alternative to non-renewable sources due to their biocompatibility and biodegradability, in addition, they have been studied for different applications, such as dressings, in the production of food packaging, as well as ecological part, since they are biodegradable, not generating excessive waste, such as synthetic polymer derivatives. In this sense, we seek to produce biodegradable films based on kappa-carrageenan, added with starch, which is already being used because it does not present high costs. The production of the new material, in triplicate, was with  $\kappa$ -carrageenan, starch, polyvinyl alcohol, glycerol. The characteristics of the material were evaluated by characterization in Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and color determination. The films lack coloring, greater thermal stability in films with higher starch content, good processability, defined homogeneity and ease of handling.

**Keywords:** Biopolymers, Renewable Sources, Food Packaging



## 1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são macromoléculas composta por muitas (dezena de milhares), unidades de repetição, denominada como meros, ligadas por ligação covalente, sendo que cada monômero deve ser capaz de se ligar com outros dois monômeros, no mínimo, para ocorrer à reação de polimerização (CANEVAROLO, 2002). Os polímeros então podem ser sintéticos, sendo produzidos em laboratório, em geral, de produtos derivados de petróleo como exemplo temos o Policloreto de Vinila (PVC), Polietileno Tereftalato (PET), teflon, náilon, e diversos mais (JIANG et al., 2020). Podem ser também naturais, sendo encontrado na natureza, assim como o látex, amido, celulose, a própria carragena utilizada neste estudo.

As carragenas são polissacarídeos aniônicos lineares sulfatados naturais que estão presentes na estrutura celular de algas do tipo *Rhodophyceae*. O conteúdo e a distribuição dos grupos éster sulfato nestas moléculas são, responsáveis pelas diferenças primárias entre os diversos tipos frequentemente classificados como carragenas kappa ( $\kappa$ ), iota ( $\iota$ ) e lambda ( $\lambda$ ) (RUDOLPH, 2000; MCHUGH, 2003).

A  $\kappa$ -carragena é formada por unidades alternadas de  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  3) -D-galactose-4-sulfatada e  $\beta$ - (1  $\rightarrow$  4) -3,6-anidro-D-galactose. A  $\kappa$ -carragena que é diferenciada pelo seu grupo éster sulfato. Ela contém um grupo sulfato por unidade dissacarídica no carbono 2 dos 1,3 unidades de galactose.

O amido é um polímero de carboidrato que apresenta partes lineares e ramificadas. A amilose ( $105 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) tem uma estrutura linear ligada a unidades  $\alpha$ -1,4 de glicose. Essa conformação está relacionada à capacidade do amido de se formar. Os grupos hidroxila, presentes na amilose e na amilopectina, são responsáveis pelas interações de hidrogênio que mantêm as cadeias de amido unidas, tornando-o insolúvel em água fria. (DOMENE-LÓPEZ et al., 2019).

Em meio científico, a carragena vem sendo utilizada para produção de hidrogéis físicos, assim como mostram estudos de Berton (2020), devido à alta estabilidade apresentada pela carragena em hidrogéis é valido à ideia da utilização deste material em filmes biodegradáveis.

Para a formação do filme biodegradável é necessário que o polímero (natural) seja misturado com algum solvente, plastificantes para melhorar a maleabilidade do filme, aquecimento para sair do estado cristalino e resfriamento lento para as cadeias se organizarem e solidificarem (SHLEMMER SALES; RESCK 2010). No entanto a grande problemática é o uso desenfreado de produtos plásticos, desde a sua descoberta, com isso outra preocupação surgiu, em tornar os produtos mais sustentáveis, ou seja, após descobrir os danos ao meio ambiente e a poluição causada pelos plásticos em geral, vem a preocupação de reutilizar esses materiais ou até mesmo que não permaneçam tanto tempo no meio ambiente. Diante do exposto, surge a necessidade do desenvolvimento do filme biodegradável a base de carragena, nesse sentido o objetivo desse trabalho foi produzir biofilmes a base de carragena bem como sua caracterização empregando a espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a determinação da coloração.

## 2 MÉTODOS

Os filmes foram preparados, em triplicatas, com a  $\kappa$ -carragena, que foi graciousamente doado pela empresa CP Kelco, Limeira-SP (Brasil), utilizada em pó, (sem passar por nenhum tratamento inicial), juntamente com amido, glicerol, utilizado como plastificante, e álcool polivinílico (PVOH).

Foram adicionados em frascos selados  $\kappa$ -carragena: as proporções de amido disponíveis foram: 100: 0, 75:25, 50:50, 25:75 e 0: 100, representadas no texto como: 100k-c, 75k-c, 50k-c, 25k-c e 0k-c., juntamente com 600  $\mu\text{L}$  de glicerol e 0,6 g de PVOH e acrescentado 70 mL de água destilada. Esta solução foi aquecida a 90 °C, sob agitação magnética por 30 min até a solubilização dos polímeros e gelatinização do amido. Em seguida, a solução foi mantida em banho ultrassônico, por 8 min, para a retirada das bolhas formadas.

Após a dissolução de todos os constituintes, obtendo um total de cinco amostras, a solução foi então vertida sobre uma placa de Petri de poliestireno (16 cm×16 cm×0,3 cm) e seco por 36 h em temperatura de 40 °C em uma estufa. Os filmes foram retirados manualmente da placa de Petri e armazenados a uma temperatura de 25 °C, para a caracterização e próximos estudos.

A FTIR foi realizada em um espectrofotômetro Agilent (Cary 630, EUA). A análise foi realizada na faixa de 4.000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 64 varreduras cumulativas. Antes da análise, 3 mg das amostras de filme foram preparadas com 100 mg de KBr.

As análises de TGA / DSC foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu (TGA50, Japão) de 25 a 650 °C programado a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob purga de argônio de 50 mL min<sup>-1</sup>. A análise DSC também é realizada usando um calorímetro Shimadzu (DSC60 Plus, Japão) operando na taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, de 20 °C a 300 °C, sob purga de argônio de 50 mL min<sup>-1</sup>.

As cores dos filmes foram avaliadas por meio de um calorímetro (Espectrofotômetro Minolta, CM- 3500 D, Osaka, Japão) através dos parâmetros claridade / brilho (L \*), vermelhidão / verde (a \*) e amarelo / azul (b \*). A diferença total de cor ( $\Delta E$ ) e o índice de brancura (WI) foram obtidos a partir da Eq.1 e 2

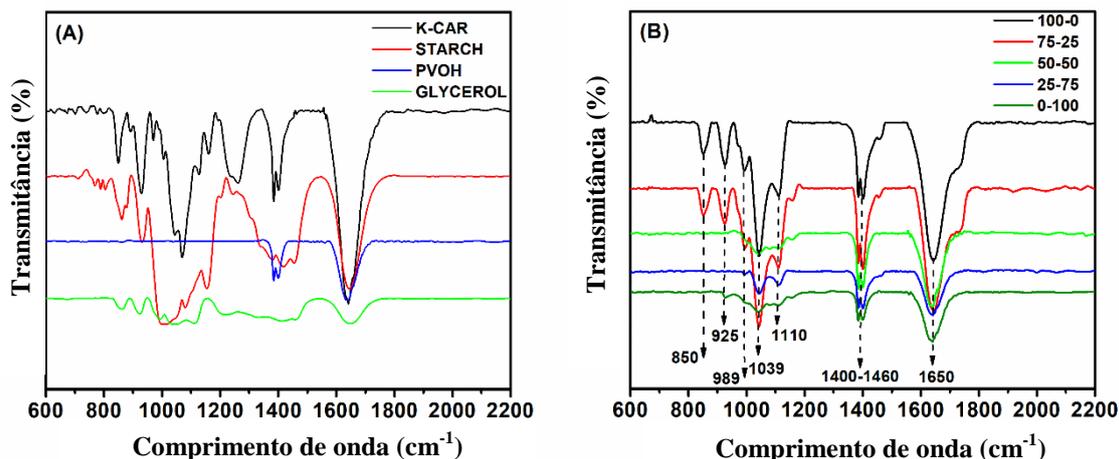
$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2} \quad (1)$$

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2} \quad (2)$$

### 3 RESULTADOS

Em geral, todos os filmes apresentaram boa processabilidade, facilidade de manuseamento e homogeneidade. A  $\kappa$ -carragena comercial gentilmente doada pela CpKelco-Brasil, em estudos anteriores Berton (2020), determinou a concentração real de sódio, potássio, magnésio e cálcio neste  $\kappa$ -carragena. Esses íons podem funcionar como agentes reticulantes, estabilizando o sulfato e outros grupos polares, facilitando a aproximação das cadeias poliméricas, promovendo melhor estabilidade.

Figura 1 Espectro FT-IR dos filmes

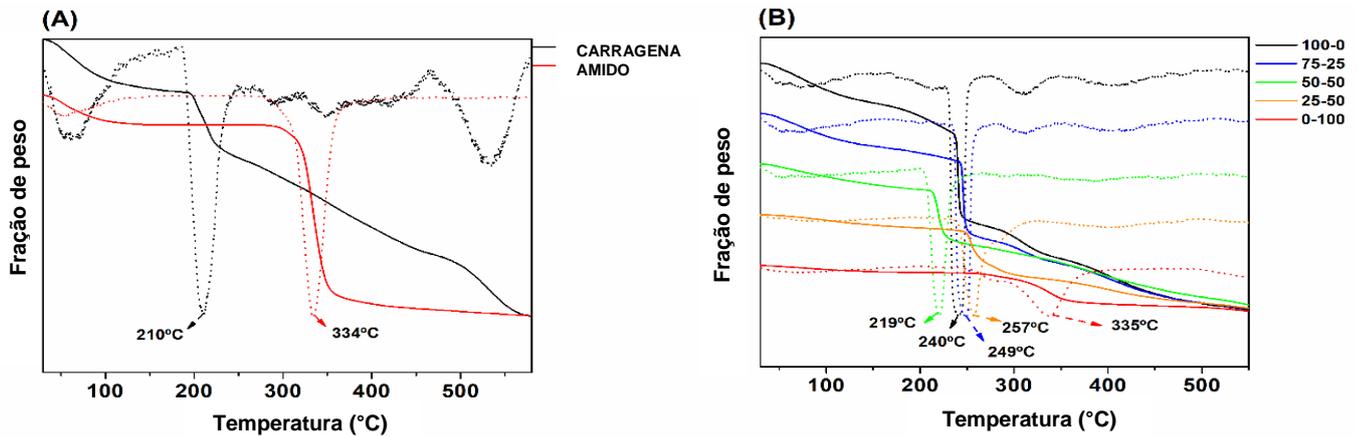


Fonte: autoria própria (2020)

O espectro de FT-IR de todos os filmes é apresentado na figura 1 (o espectro de precursores é mostrado em (A) e do filme com as diferentes proporções de carragena e amido em (B)) A banda forte e mais intensa em 3300 cm<sup>-1</sup>, são relatadas para as vibrações de alongamento de O-H, bandas em 2935 cm<sup>-1</sup> e 2870 cm<sup>-1</sup>

corresponde a vibrações simétricas de C-H. O sinal em  $1650\text{ cm}^{-1}$  está associado com interações hidroxila e ligações de hidrogênio, em aproximadamente  $1460\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  está relacionado a ligação C-O-H. A banda em  $1110\text{ cm}^{-1}$  corresponde a um álcool secundário e picos variando de  $950\text{ a }1050\text{ cm}^{-1}$  relataram alongamento C-C-H e C-OH. Outros picos detectados a  $925\text{ cm}^{-1}$  em relação à galactose 3,6-desidratada (C-O-C) e  $850\text{ cm}^{-1}$  relaciona à galactose-4-sulfato (C-O-S) (DAI LEI et al., 2020; Y. LIU et al., 2019; SILVA et al., 2019).

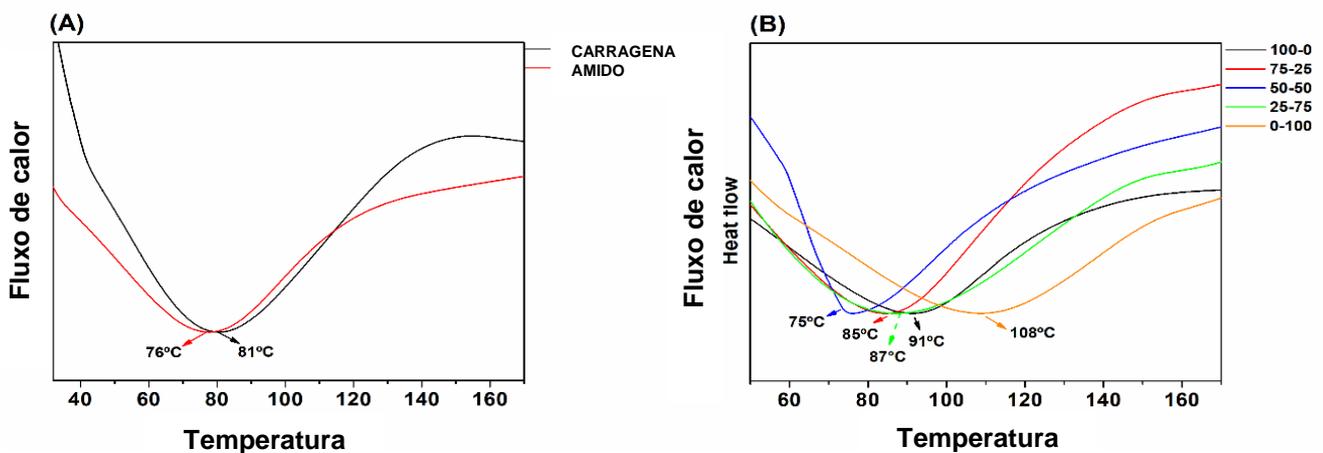
Figura 2 TGA de precursores (A) e filmes carragena /Amido (B).



Fonte: autoria própria (2020)

As curvas de TGA dos polímeros e da mistura, mostrados na Figura 2A e 2B, respectivamente, em que no primeiro estágio (80-110 °C) ocorre a perda de água e compostos voláteis (Silva-Pereira et al., 2015). O segundo (219-335 °C) foi atribuído à degradação principalmente do glicerol (Wang et al., 2019). O terceiro (320-400 °C) corresponde à decomposição dos polímeros (dos Santos Caetano et al., 2018). O amido apresentou maior estabilidade (334 °C) quando comparado com a  $\kappa$ -carragena (210 °C) (SILVA-PEREIRA et al., 2015). Em relação aos filmes pode-se observar uma diminuição na estabilidade térmica com o aumento do teor de carragena.

Figura 3 Calorimetria de varredura diferencial (DSC) de precursores (A) e filmes K-car / Amido (B).

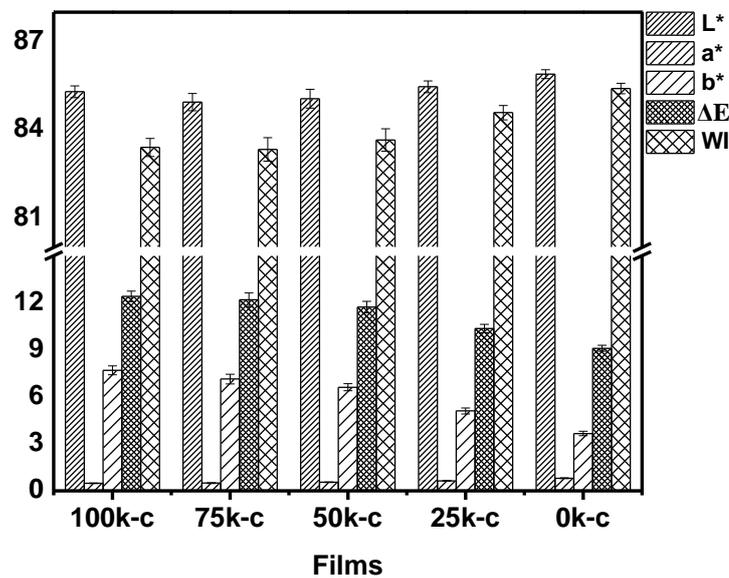


Fonte: autoria própria (2020)

Foi observado analisando as curvas DSC que os filmes com maior teor de amido apresentaram maior estabilidade, conforme figura 3. Os termogramas mostram dois picos endotérmicos, sendo o primeiro a cerca de 80, 88 e 108 °C e o segundo a 237, 289 e 290 °C para o amido, filmes 25κ-c e 0κ-c, respectivamente. Diferentemente, um pico endotérmico e exotérmico foi encontrado para k-car original (75; 197 °C), 100κ-c (92; 228 °C), 75κ-c (84; 238 °C) e 50κ-c (78; 208 °C). Além disso, as formulações 50κ-c, 75κ-c e 100κ-c foram degradadas antes de fundir (MEDINA JARAMILLO et al., 2016).

Os parâmetros de luminosidade / brilho ( $L^*$ ), vermelhidão / esverdeado ( $a^*$ ), amarelo / azulado ( $b^*$ ),  $\Delta E$  e WI cor parâmetros das diferentes amostras são apresentados na figura 4.

**Figura 4. Parâmetros de cor  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $\Delta E$  e WI de filmes carragena / amido.**



Fonte: autoria própria (2020)

Não houve diferença significativa no parâmetro de luminosidade / brilho independentemente da formulação dos filmes. Todos os filmes exibiram boa aparência visual altos valores dos parâmetros  $L^*$  e WI e baixos valores E que sugerem filmes quase incolores, sem a presença de cores fortes. Esta característica é um ponto positivo para aplicações comerciais. No entanto, os parâmetros ( $a^*$ ) e ( $b^*$ ) foram significativamente afetados ( $p \leq 0,05$ ) pela mistura de κ-carragenina e amido. O caráter avermelhado / verde e amarelo / azulado é praticamente imperceptível para a maioria dos consumidores (OROZCO-PARRA et al., 2020).

#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados apresentaram ausência na coloração dos filmes, o que favorece a aplicação em embalagens alimentícia.

Por meio do espectro do FTIR foi possível determinar as ligações formadas no filme com as interações entre a carragena, amido, glicerol, álcool polivinílico por suas respectivas vibrações. Já as análises térmicas TGA/DSC mostraram a diminuição na estabilidade dos filmes com menor teor de amido, no entanto filmes preparados apenas com amido são frágeis e apresentam propriedades mecânicas pobres.

Todas as formulações apresentaram boa processabilidade e facilidade de manuseamento.



## REFERÊNCIAS

- BERTON, Sharise B.R., de Jesus, G. A., Sabino, R. M., Monteiro, J. P., Venter, S. A., Bruschi, M. L., & Bonafé, E. G. Propriedades de um ingrediente alimentar comercial de  $\kappa$ -carragena e seus hidrogéis superabsorventes duráveis. **Carbohydrate research**, v. 487, p. 107883, 2020.
- CANEVAROLO JR, Sebastião V. Ciência dos polímeros. **Artiber editora, São Paulo**, p. 110-115, 2002.
- DAI, Lei et al. Caracterização de géis de emulsão Pickering estabilizados por nanopartículas coloidais de complexo de zeína / goma arábica. **Food Hydrocolloids**, v. 74, p. 239-248, 2018.
- DOMENE-LÓPEZ, Daniel García-Quesada, JC, Martin-Gullon, I., & Montalbán, MG. Influência da composição do amido e do peso molecular nas propriedades físico-químicas de filmes biodegradáveis. **Polymers**, v. 11, n. 7, pág. 1084, 2019.
- JIANG, Tianyu et al. Materiais biodegradáveis à base de amido: desafios e oportunidades. **Pesquisa Avançada de Polímeros Industriais e de Engenharia**, v. 3, n. 1, pág. 8-18, 2020.
- JARAMILLO, Carolina Medina et al. Biodegradabilidade e efeito plastificante do extrato de erva-mate em filmes comestíveis de amido de mandioca. **Polímeros de carboidratos**, v. 151, p. 150-159, 2016.
- LIU, Yunpeng et al. Comparação das propriedades estruturais, físicas e funcionais de filmes de  $\kappa$ -carragenina incorporados com extratos de polpa e casca de romã. **Jornal Internacional de macromoléculas biológicas**, v. 147, p. 1076-1088, 2020.
- MCHUGH, Dennis J. Um guia para a indústria de algas marinhas FAO Fisheries Technical Paper 441. **Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome**, 2003.
- OROZCO-PARRA, Julieth; MEJÍA, Clara M.; VILLA, Cristian C. Desenvolvimento de um filme comestível simbiótico bioativo à base de amido de mandioca, inulina e Lactobacillus casei. **Hidrocolóides alimentares**, v. 104, p. 105754, 2020.
- RUDOLPH, B. Seaweed products: red algae of economic significance. **Marine and freshwater products handbook**, p. 515-529, 2000.
- SCHLEMMER, Daniela; SALES, Maria JA; RESCK, Inês S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros**, v. 20, p. 6-13, 2010.
- SILVA, Otavio A. et al. Síntese e caracterização de um filme comestível de baixa solubilidade à base de amido de mandioca nativo. **Jornal internacional de macromoléculas biológicas**, v. 128, p. 290-296, 2019.
- SILVA-PEREIRA, Mayra Cristina et al. Filmes de mistura de quitosana / amido de milho com extrato de Brassica oleraceae (repolho roxo) como indicador visual da deterioração dos peixes. **LWT-Food Science and Technology**, v. 61, n. 1, pág. 258-262, 2015.