

BIOPOLÍMERO ADITIVADO COM PARTÍCULAS DE PRATA PARA EMBALAGENS ATIVAS

OSCAR GIORDANI PANIZ¹; LETÍCIA KLEIN SCHEIK²; GABRIELA ESCOBAR HOCHMULLER DA SILVA³; MARGARETE REGINA FREITAS GONÇALVES⁴; AMANDA DANTAS DE OLIVEIRA⁵; ALICE GONÇALVES OSÓRIO⁶

¹ Universidade Federal de Pelotas – oscar.paniz@hotmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – leticiascheik@hotmail.com

³ Universidade Federal de Pelotas – gabrielahochmuller@gmail.com

⁴ Universidade Federal de Pelotas – margareterfg@gmail.com

⁵ Universidade Federal de Pelotas – amandaoliveira82@gmail.com

⁶ Universidade Federal de Pelotas – osorio.alice@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A utilização de polímeros nas últimas décadas tem crescido significativamente por conta das vantagens que tais materiais apresentam, sendo que cerca de 42%, das 100 milhões de toneladas anuais consumidas, são utilizadas para embalagens. No entanto, o acúmulo desses materiais no meio ambiente tem levado a comunidade científica a explorar alternativas, tanto para o impacto ambiental do descarte, como pela iminente escassez de recursos não renováveis utilizados para a produção dos principais polímeros.

Nesse aspecto os biopolímeros despontam como alternativa principalmente aqueles derivados da celulose, o polímero natural mais abundante do planeta, visto que a partir dela é possível produzir uma série de produtos como papéis, biocombustíveis, biomateriais, compósitos, fármacos, cosméticos, dentre outros.

Com relação a questão das embalagens, apesar do impacto ambiental, elas têm um papel fundamental no nosso cotidiano, pois são responsáveis pela proteção dos alimentos de contaminações, garantindo a segurança alimentar da população. Tal proteção pode ser potencializada utilizando elementos ativos, fazendo com que a embalagem deixe de ser apenas uma barreira física, mas uma barreira biológica para agentes biológicos indesejados.

Tendo então como objetivo a busca de alternativas para a problemática da degradação do meio ambiente, o presente trabalho pesquisou a obtenção de um biopolímero (acetato de celulose), produzido a partir da biomassa, especificamente talos de casca de banana, ao qual adicionou-se partículas de prata (reconhecido agente antibacteriano) visando a produção de um compósito bactericida passível de biodegradação, para ser utilizado em embalagens ativas.

2. METODOLOGIA

O biopolímero produzido nesse trabalho utilizou como matéria prima fibras lignocelulósicas extraídas de talos da casca de banana, obtidas a partir de uma adaptação da metodologia descrita por Beltran (2013) e Paniz (2013). Procedeu-se então com a purificação desse material por meio de uma combinação de tratamentos alcali (NaOH 0,1 mol/l) e de branqueamento (clorito de sódio 0,1 mol/l com pH 5) visando a eliminação dos compostos de baixo peso molecular, pectinas, ceras e lignina para a obtenção de uma polpa celulósica. Por fim, o material foi congelado e seco em um liofilizador da marca Liotop, modelo L101.

As partículas de prata foram produzidas através de uma adaptação da metodologia descrita por YIN et al. (2004), onde 50 ml da solução de citrato

trisódico (1,5 mol/l) foi colocada em um frasco reacional sob agitação constante sendo adicionado por gotejamento 50 ml de uma solução de nitrato de prata (0,1 mol/l). Após a homogeneização gotejou-se sob agitação 10,91 ml de Formaldeído a 37%. Ao final, a solução foi colocada em um reator de politetrafluoretileno, que foi inserido em um forno de micro-ondas da marca Electrolux com potência de 1500W adaptado para sínteses hidrotérmicas. A temperatura utilizada foi de 160°C por 2 minutos e pressão de $4,50 \pm 0,5$ Pa. O material obtido foi lavado e centrifugado sucessivas vezes e seco em estufa por 24hs à $60^\circ \text{C} \pm 10^\circ \text{C}$.

Para a produção do biopolímero, a celulose liofilizada foi esterificada a partir de uma adaptação do processo descrito por CERQUEIRA et al. (2010) onde em 1g de celulose liofilizada adicionou-se 50 mL de ácido acético glacial sob agitação constante por 30 minutos. Após, adicionou-se uma mistura de 0,160 ml de ácido sulfúrico com 18 mL de ácido acético glacial, mantendo-se a agitação por mais 30 minutos. Ao final, a solução foi filtrada e ao filtrado adicionou-se 64 mL de anidrido acético, que foi devolvido a polpa de celulose e novamente agitada por 30 minutos seguida de repouso por 14 horas. Transcorrido o repouso, a mistura foi filtrada para remoção de partículas não dissolvidas, e ao filtrado adicionou-se 0,078 g das partículas de prata, valor correspondente a 5% da massa final estimada. Após a homogeneização gotejou-se água destilada para promover a precipitação do compósito de acetato de celulose com partículas de prata, sendo o material filtrado e lavado sucessivas vezes para a remoção do ácido residual, e mantido em um dessecador para a total remoção da umidade.

Para a caracterização química da celulose e do compósito utilizou-se a espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). As análises foram realizadas em um equipamento da marca Bruker modelo Alpha P, com varredura entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} . Já a morfologia da celulose, bem como das partículas de prata foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura em um equipamento da marca Jeol – modelo JS-M6610VL, com intensidade de feixe de 15 quilovolts. O tamanho das partículas foi determinado utilizando o software de tratamento de imagens ImageJ.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as caracterizações realizadas por FTIR da celulose e do compósito de acetato de celulose contendo 5% de partículas de prata. Nela é possível observar no espectro da celulose bandas em 890 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} que correspondem a estiramentos de ligações C-O e vibrações de C-H. As bandas em 1158 cm^{-1} e 1318 cm^{-1} , correspondem, respectivamente, a estiramentos assimétricos de ligações C-O-C da hemicelulose e/ou lignina. A banda em 1030 cm^{-1} é atribuída a ligações do tipo éter de lignina ou hemiceluloses.

Ainda no espectro da celulose observa-se a banda em 3300 – 3340 cm^{-1} , que corresponde as vibrações por estiramento de grupos hidroxilas, que pode corresponder a adsorção de água, álcoois alifáticos primários e secundários presentes na celulose. Em 2890-2900 cm^{-1} observa-se as vibrações associadas a ligações CH. Ainda há o fenômeno observado em 1212 cm^{-1} corresponde a ligações C-H, O-H ou CH₂. Cabe destacar também as bandas em 1230 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} características de grupos funcionais associados a lignina e a compostos de baixo peso molecular não estão presentes no espectro da celulose, indicando que o tratamento químico utilizado foi eficaz na remoção desses compostos, assim como descrito por IBRAHIM et al. (2010), NETO et al. (2013), SHELAMI et al. (2012) e SILVÉVIO et al. (2013).

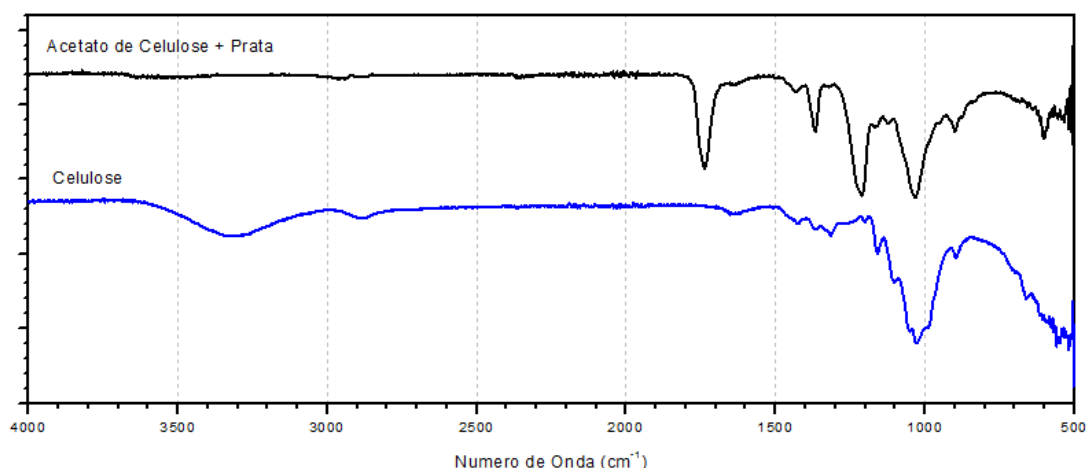


Figura 1 - Espectrogrâmas no infravermelho da celulose e do compósito de acetato de celulose contendo 5% de partículas de prata.

No espectro do compósito observa-se uma redução considerável da banda próxima a 3500 cm^{-1} , demonstrando que os grupos -OH da fibra foram substituídos por grupos acetila. Isso é corroborado com o surgimento das bandas em 1740 cm^{-1} , 1366 cm^{-1} e 1211 cm^{-1} que correspondem respectivamente ao estiramento simétrico da carbonila C=O presente no grupo acetila, ligações do tipo C-H do grupo acetila e ligações -CO- referentes a estiramento de bandas do grupo acetila. Destacamos também as regiões do espectro entre $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, relativa a ligações -OH fora do plano; Entre $1000\text{-}890\text{ cm}^{-1}$ que são característicos de ligações C-O dos grupos acetila; Entre 1600 e 1700 cm^{-1} , referente a deformação angular da água e por fim região entre $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ a qual é correspondente a deformação assimétrica de CH_3 .

A Figura 2 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da celulose (Figura 2A 100x, Figura 2B 1000x e Figura 2C 5000x) e das partículas de prata (Figura 2D 1000x, Figura 2E 5000x e Figura 2F 10000x).

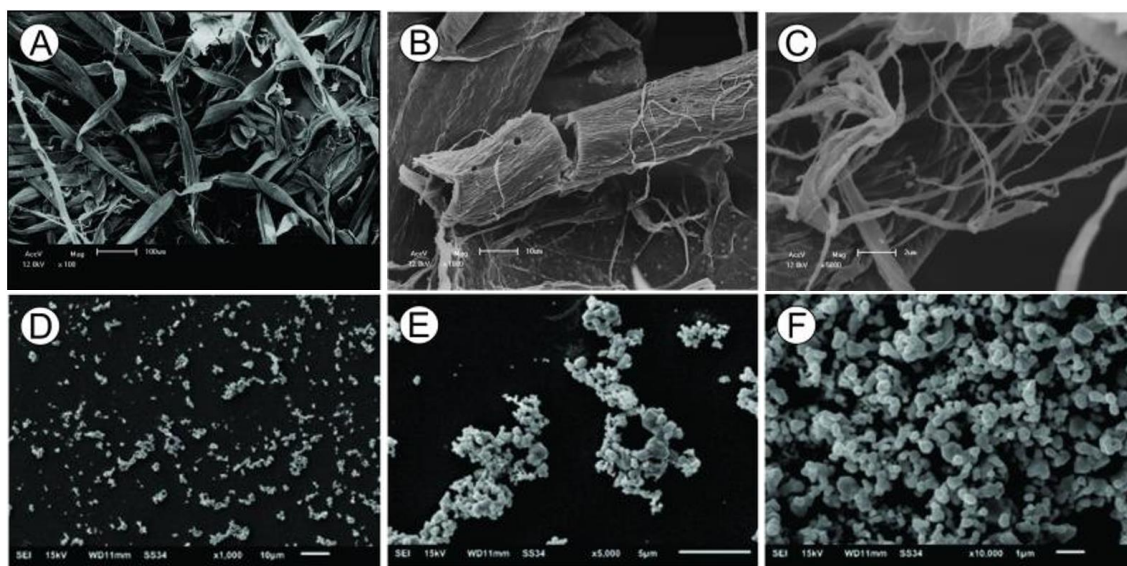


Figura 2 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da celulose em aumentos de 100x (A), 1000x (B) e 5000x (C) e das partículas de prata em aumentos de 1000x (D), 5000x (E) e 10000x.

Nas imagens da celulose é possível observar que as fibras apresentaram forma de fitas, com largura média de $30,44\text{ }\mu\text{m}$ ($\pm 4,04$). Essa morfologia é resultado da ligação entre as fibrilas elementares formando as macrofibrilas. Nas

imagens em maior magnificação é possível observar que as fibrilas desprendidas das macrofibrilas apresentaram um diâmetro médio de 212,83 nm ($\pm 62,39$).

Nas Figuras 2D, 2E e 2F, correspondentes as partículas de prata observa-se uma predominância de partículas com formato esférico, aglomerações de tamanhos e formatos variados, e um tamanho médio de partículas da ordem de 0,4336 μm ($\pm 0,1046$), muito diferente do esperado, uma vez que a metodologia descrevia a formação de partículas entre 43 e 132 nm.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nos permitiram concluir que a metodologia utilizada para o tratamento químico das fibras lignocelulósicas foi eficiente, produzindo ao final fitas de celulose. Além disso, foi possível utilizar as fibras celulósicas extraídas de talos de casca de banana para a produção de acetato de celulose por meio de reação de esterificação utilizando anidrido acético como fornecedor de grupos acetila. Concluimos também que a metodologia utilizada para a produção das partículas de prata não foi satisfatória, uma vez que era esperado um tamanho de partícula abaixo dos 100 nm. Cabe ressaltar que o compósito produzido apresentou boa distribuição das partículas, não havendo a presença de aglomerados de prata, bolhas, fissuras ou porosidades, indicando ser uma excelente opção para utilização em embalagens ativas

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BELTRAN, J. E., PANIZ, O. G., GONÇALVES, M. R. F., Metodologia De Extração De Fibras De Talos De Cascas De Banana, In: **XV ENCONTRO DE PÓS GRADUAÇÃO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**. Pelotas, Rio Grande do Sul - Brasil 2013.
- PANIZ, O. G., BELTRAN, J. E., GONÇALVES, R. F., Obtenção E Caracterização De Fibras De Talos De Cascas De Banana, In: **XXII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**. Pelotas, Rio Grande do Sul - Brasil 2013.
- YIN, H., YAMAMOTO, T., WADA, Y., YANAGIDA, S., Large-scale and size-controlled synthesis of silver nanoparticles under microwave irradiation, **MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS**, v. 83, pp. 66–70, 2004.
- CERQUEIRA, D. A., FILHO, G. R., CARVALHO, R. A., VALENTE, A. J. M., Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por ^1H - RMN, **POLÍMEROS**, v. 20, n. 2, pp. 85–91, 2010.
- SILVÉRIO, H. A., FLAUZINO NETO, W. P., DANTAS, N. O., PASQUINI, D., Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites, **INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS**, v. 44, pp. 427– 436., 2013.
- IBRAHIM, M. M., DUFRESNE, A., EL-ZAWAWY, W. K., AGBLEVOR, F. A., Banana fibers and microfibrils as lignocellulosic reinforcements in polymer composites, **CARBOHYDRATE POLYMERS**, v. 81, pp. 811–819, 2010.
- SHELTAMI, R. M., ABDULLAH, I., AHMAD, I., DUFRESNE, A., KARGARZADEH, H., Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*), **CARBOHYDRATE POLYMERS**, v. 88, pp. 772–779, 2012.
- NETO, W. P. F., SILVÉRIO, H. A., DANTAS, N. O., PASQUINI, D., Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls, **INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS**, v. 42, pp. 480–488, 2013.