

DESENVOLVIMENTO DE FILME POLIMÉRICO COM ATIVIDADE ANTIBACTERIANA A PARTIR DA BLENDAS POLIETILENO/AMIDO TERMOPLÁSTICO COM O HÍBRIDO ARGILA-ÓLEO ESSENCIAL

Marília Cheis Farina¹,
Anderson Maia²,
Kaio Campos Garcia³,
Rondes Ferreira da Silva Torin⁴

Aluna do Curso Superior de Tecnologia em Polímeros: Marília Cheis Farina;
mariliacheis@hotmail.com¹

Aluno do Curso Superior de Tecnologia em Polímeros: Kaio Campos Garcia; garciaifm@gmail.com²

Professor da FATEC de MAUÁ: Anderson Maia; maia.anderson@uol.com³

Professora da FATEC de MAUÁ: Rondes Ferreira da Silva Torin; rondes.torin@fatec.sp.gov.br⁴

Área do Conhecimento: Polímeros

Palavras-chave: Embalagens, Eugenol, Carvacrol, Montmorilonita, Biodegradável.

INTRODUÇÃO

A pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias aplicadas a embalagens, tem sido essencial para trazer melhorias aos setores de transporte, armazenamento e consumo a longo prazo de qualidade. A busca pelo aumento de vida de prateleira (*shelf-life*) dos alimentos, é o principal objetivo para o crescente estudo. Embalagens que apresentem atividades de inibição ou retardo da proliferação de microrganismos são o foco para atender as necessidades de indústrias e consumidores. A prática atual no setor de embalagens é a adição de agentes inorgânicos com propriedades antibacterianas ao filme de polímero. Uma problemática é a migração das nanopartículas desses agentes inorgânicos para o alimento, oferecendo possível risco à saúde. Além disso, há preocupação com o uso de polímeros provenientes de fonte fóssil, que em geral demoram anos para se degradar. A partir daí, a proposta é desenvolver um filme polimérico com atividade antibacteriana para o mercado de embalagens perecíveis. Para isso, visamos utilizar o amido termoplástico (ATP) misturado ao polietileno de baixa densidade (PEBD) proveniente de fonte renovável, e assim, incorporar agentes naturais com propriedades antibacterianas, tais como o eugenol (E) e carvacrol (C). No entanto, a incorporação direta desses óleos a matriz polimérica não é possível sem que haja um agente compatibilizante. A incorporação, portanto, foi realizada pela formação de um híbrido composto pela nanoargila montmorilonita (MMT), que possui propriedades de apresentar função carreadora de princípios ativos e desempenho de papel como agente compatibilizante, e óleo essencial e, ulteriormente, incorporados na matriz polimérica (PEBD/ATP).

OBJETIVOS

Como objetivo principal para esse início de desenvolvimento, a elaboração do projeto se deu em duas etapas principais que envolveram a preparação e incorporação do híbrido na matriz polimérica e análises laboratoriais que nos deram mais informações sobre a influência do híbrido na matriz e o comportamento do óleo essencial.

METODOLOGIA

A preparação dos híbridos MMT/OE foi realizada na proporção 1: 2 subsequentemente adicionada por mistura numa solução contendo surfactante Tween®80 e água. A mistura foi agitada e submetida a um procedimento de ultrasonificação. Posteriormente, as amostras foram secas a 110°C por 8 h em estufa. Para a obtenção do TPS os componentes amido e glicerol nas proporções 70 e 30%, respectivamente, foram incorporados a uma mistura física e a secagem do ATP, que é um material muito suscetível à umidade e principal característica para a miscibilidade com PEBD, em prensa hidráulica a 110°C por 5

min. O amido termoplástico foi processado em homogeneizador Draix, equipamento no qual o próprio calor do cisalhamento funde o material. Após, foi adicionado PEBD e o híbrido MMT-OE, em diferentes quantidades, até que se obtenha as condições ótimas quanto as propriedades físicas e químicas referentes ao composto final. As análises calorimétricas foram realizadas em um calorímetro diferencial de varredura (DSC) da TA Instruments, Modelo Q-20. Cerca de 10,0 mg de cada amostra foram embalados em cadinhos de alumínio hermeticamente selados. Submetidos ao teste de aquecimento/resfriamento/aquecimento (heat/cool/heat – do inglês), com temperaturas entre 80 a 180°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min atmosfera inerte de nitrogênio (50 mL.min⁻¹). Foi realizada a análise de FTIR (Fourier Transform InfraRed), conduzida usando uma Fourier 94, 942 (Perki- nElmer, EUA) na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹ com 16 varreduras e uma resolução de 4 cm⁻¹. O procedimento foi adaptado da norma ASTM C 772-0, e para a sua realização foram produzidos dois corpos de provas com 38 mm de largura, 38 mm de comprimento e 4 mm de espessura. As amostras serão colocadas entre dois papéis filtros de 76 mm de diâmetro, em uma estufa provida de circulação de ar, com a temperatura de 70°C durante três semanas, sendo a última semana de ensaio a temperatura foi alterada para 100°C. As alterações das massas das amostras foram acompanhadas no intervalo de 24 horas durante os 21 dias.

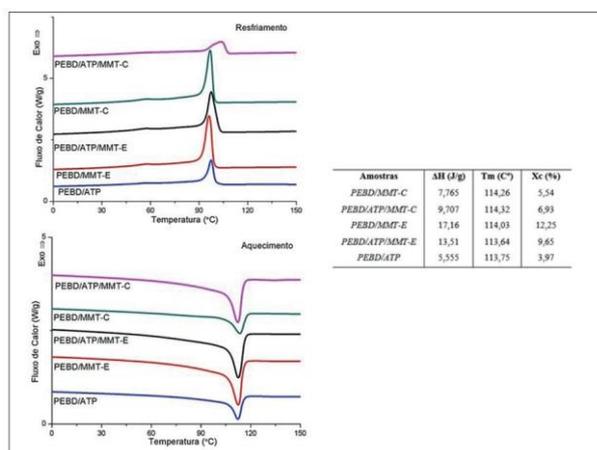
RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fusão é uma transição de primeira ordem, característica dos polímeros semicristalinos. Os resultados obtidos pelo DSC na figura 1 é referente a segunda rampa de aquecimento, no qual foi avaliado a temperatura de *melting* (Tm), com isso as curvas de DSC para o PEBD/ATP e suas interações com o híbrido, indicaram que a adição da nanoargila e os óleos essenciais não causou alteração significativa. O processo de cristalização não é somente de interesse teórico para se entender a morfologia do polímero em questão, mas de grande importância para definir operações práticas de processamento. A cristalinidade dos polímeros foi determinada por DSC, onde foi empregada a relação entre as entalpias de fusão, como descrita na Eq.1, onde ΔH_m é a entalpia experimental de fusão e ΔH_{M∞} é a entalpia teórica do PEBD puro 100% cristalino que é 140 J/g e para blenda PEBD/ATP 98,5 J/g.

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{M\infty}} * 100 \quad (1)$$

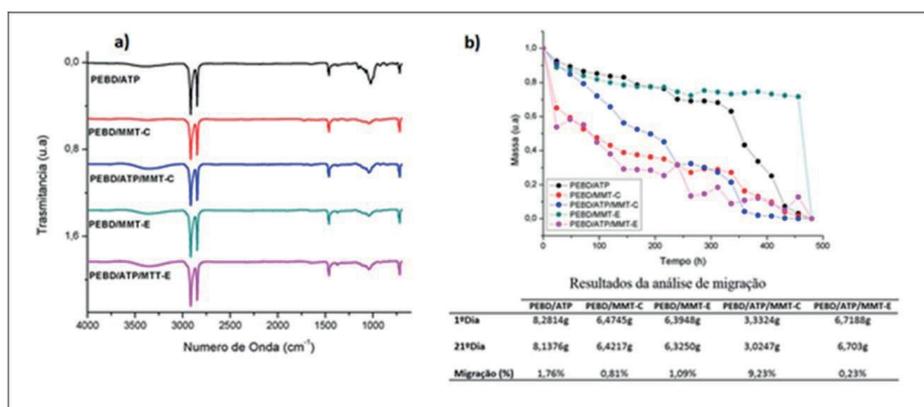
Observa-se na tabela 1, que há um aumento significativo na cristalinidade, referente as relações em que o amido termoplástico e o híbrido se encontram. A entalpia de fusão é maior com o híbrido MMT-E, o que pode estar relacionado com maior afinidade química do híbrido em questão com a matriz polimérica, maior coesão e, portanto, aumento no calor de fusão. Logo, há maior eficiência, em termos de aumento de cristalinidade e interação, com o híbrido MMT-E. Para o carvacrol, os aumentos são quase que insignificativos. Ademais, é possível identificar a propriedade de miscibilidade da blenda ao não observar oscilações no pico de fusão.

Figura 1- Curvas DSC do PEBD/ATP e suas blendas, nas condições: (a) curvas de resfriamento (b) segundas curvas de aquecimento,



Análise de FTIR foi realizada para observar o comportamento das moléculas na presença de uma interferência de radiação e suas vibrações. A energia de cada pico apresentado pelo interferograma, num espectro de absorção, corresponde à frequência de vibração de parte da molécula da amostra. Os espectros (fig. 2), apresentaram uma diminuição nas bandas entre 1200 a 1000 cm^{-1} , essa perda de intensidade está relacionada a ausência dos estiramentos característicos do ATP de- correntes nesta região. Porém, as mesmas bandas para as amostras com MMT e com os OEs apre- sentaram os estiramentos referentes a ligação C-O-C anel glicopiranosose da molécula do ATP, e em 1150 cm^{-1} , referente a ligação glicosídico. O aumento da intensidade em relação a amostra sem o híbrido demonstrou uma possível interação, essa mesma interação perceptível nas bandas de 3400 referentes aos estiramentos de -OH onde obtiveram aumento. Os estiramentos mais acentuados são relativos ao PEBD e suas ligações C-H Metileno ($2848,9 \text{ cm}^{-1}$) e C-H Metil ($2914,8 \text{ cm}^{-1}$). Há os estiramentos dos óleos essenciais em 1370 cm^{-1} (C-H anel orto com O-H com deforma- ção plana.). As bandas apresentadas em aproximadamente 3600 cm^{-1} referem-se ao estiramento de água, mais acentuada na presença dos híbridos e ATP em que a -OH é parte da composição anteriormente citada. Visualmente, a fig. 2b apresenta as formulações descritas anteriormente, e sua migração. Observa-se que o gráfico evidencia a migração mais acentuada na amostra PEBD/ ATP/MMT-C, ou seja, houve maior exsudação do óleo essencial carvacrol, do que a migração apresentada pelo óleo essencial eugenol. É possível compreender ainda, o percentual de migração dos dois compósitos, PEBD/ATP/MMT-C e PEBD/ATP/MMT-E, em que o carvacrol exsuda 9% a mais que o eugenol, em 0,23%. A estrutura molecular do carvacrol apresenta condições favoráveis à uma encapsulação completa entre as lamelas da MMT, já que em sua estrutura molecular não apresenta insaturação e nem um grupo funcional que interaja diretamente com a matriz polimérica. Dessa forma, a interação deste óleo essencial se dá principalmente com a MMT e não faz ligação resistente à matriz, estando mais propenso a exsudar.

Figura 2 – a) Espectros completos de infravermelho das blendas de PEBD/ATP e suas incorporações com híbridos MMT-E e MMT-C. b) Análise de migração das blendas de PEBD/ATP e suas incorporações com híbridos MMT-E e MMT-C.



CONCLUSÕES

Este trabalho trouxe uma abordagem inicial sobre as interações entre a matriz polimérica, blenda de PEBD/ATP, com o híbrido MMT-C, bem como com MMT-E. Resultados de análise térmica DSC mostraram que a adição dos híbridos na matriz polimérica não causou variações na temperatura de fusão, porém houve aumento na entalpia de fusão, comparativamente maior no MMT-E. Corroborando este resultado com o percentual de cristalinidade calculado, que apresentou maior valor para as amostras com MMT-E, pode-se concluir que a interação entre matriz polimérica e o híbrido MMT-E foi mais forte. Isso pode estar associado a maior afinidade química do eugenol pelo componente da blenda PEBD, o qual pode ter migrado para a matriz polimérica, deixando a argila livre para atuar como agente nucleante acarretando um aumento de cristalinidade. O que está em concordância com os resultados do

ensaio de migração, os quais mostraram que o carvacrol exsuda 9% a mais que o eugenol, em 0,23%, confirmando a proposição de que o eugenol interagiu mais fortemente com a matriz polimérica e não ficou disponível para migração. Desta forma, as amostras PEBD/ATP/MMT-C são mais atraentes para o desenvolvimento de filmes poliméricos com atividade antibacteriana.

REFERÊNCIAS

- A Crippa; T.H. Sydenstricker; S.C. Amico. Polímeros (São Carlos): ciência e tecnologia. 2007, 17, 188.
- R.S.F. Torin; Projeto Pós Doc, Universidade Federal do ABC, 2015.
- L. M. de Oliveira; P. D. Oliveira. Brazilian Journal of Food Technology. 2004, 7, 161.
- X. Y. Rueda; O.F.C. Mogollón. Bistua Revista de la Facultad de Ciencias Básicas. 2012, 10, 52.,
- S.V. Canevarolo Jr. Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber Ed.; São Paulo, 2004, 229.
- S. Tunc; O. Duman; T.G. Polat. Carbohydrate polymers. 2016, 150, 259.
- V.R. Miranda,;A.J. Carvalho. Polímeros: Ciência e Tecnologia. 2011, 21, 353.