

Caracterização térmica de filmes ativos biodegradáveis de PBAT aditivados com óleo de laranja

Thermal characterization of biodegradable active films of PBAT additivated with orange oil

DOI:10.34117/bjdv7n8-685

Recebimento dos originais: 07/07/2021

Aceitação para publicação: 31/08/2021

Michelle Félix de Andrade

Pós-doutorado - Polímeros

Instituição: Universidade Federal de Pernambuco

Endereço: Av. da Arquitetura - Cidade Universitária, Recife - PE, 50740-540

E-mail: mifelixsilva@hotmail.com

Ivo Diego de Lima Silva

Doutor em Ciência de Materiais

Instituição: Universidade Federal de Pernambuco

Endereço: Av. da Arquitetura - Cidade Universitária, Recife - PE, 50740-540

E-mail: ivo.diego91@gmail.com

Grazielle Rozendo de Cerqueira

Mestranda em Ciências de Materiais

Instituição: Universidade Federal de Pernambuco

Endereço: Av. da Arquitetura - Cidade Universitária, Recife - PE, 50740-540

Yêda Medeiros Bastos de Almeida

Doutorado em Química de Materiais

Instituição: Universidade Federal de Pernambuco

Endereço: Av. Prof. Artur de Sá, s/n - Cidade Universitária Recife, PE, 50740521

E-mail: yeda.oliveira@ufpe.br

Glória Maria Vinhas

Pós-Doutorado – Polímeros

Instituição: Universidade Federal de Pernambuco

Endereço: Av. Prof. Artur de Sá, s/n - Cidade Universitária Recife, PE, 50740521

E-mail: gloria.vinha@ufpe.br

ABSTRACT

The development of new packaging for food preservation has been improving every day. The use of antimicrobial agents extracted from plants offers greater security to the packages because they are obtained by natural means. The use of orange oil as an antimicrobial agent in biodegradable films is an important means of combining antimicrobial action and biodegradability. Thus, this work aims to evaluate the thermal properties in active films produced from PBAT and orange essential oil. The thermal properties were evaluated by differential exploratory calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The presence of the oil was confirmed by Principal Component Analysis (PCA). The thermal stability of the PBAT was not altered with the

addition of the oil, as there was no change in the melt temperature (T_m), thus increasing the crystallization temperature (T_c). Therefore, the use of PBAT with orange oil may be a promising source for use as an active packaging, in addition to not altering the thermal stability of the polymer, improving the processability of the material by increasing its crystallization temperature.

Keywords: *Active packaging, orange oil, films, PBAT, biodegradable*

RESUMO

O desenvolvimento de novas embalagens para conservação de alimentos vem se aperfeiçoando a cada dia. A utilização de agentes antimicrobianos extraídos de plantas oferece maior segurança às embalagens por serem obtidos por meio naturais. O uso do óleo de laranja como agente antimicrobiano em filmes biodegradáveis é um importante meio de aliar a ação antimicrobiana e biodegradabilidade. Desse modo, esse trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades térmicas em filmes ativos produzidos a base de PBAT e óleo essencial de laranja. As propriedades térmicas foram avaliadas por Calorimetria diferencial exploratória (DSC) e Análise termogravimétrica (TGA). A presença do óleo foi confirmada por Análise por componentes principais (PCA). A estabilidade térmica do PBAT não foi alterada com a adição do óleo, assim como não houve alteração na temperatura de fusão (T_m), havendo aumento, portanto, na temperatura de cristalização (T_c). Com isso, a utilização do PBAT aditivado com óleo de laranja pode ser uma fonte promissora para uso como embalagem ativa, pois além de não alterar a estabilidade térmica do polímero, melhorou a processabilidade do material pelo aumento da sua temperatura de cristalização.

Palavras-chave: *Embalagem ativa, óleo de laranja, filmes, PBAT, biodegradável*

1 INTRODUÇÃO

O uso de embalagens à base de petróleo vem aumentando a cada dia desde o seu surgimento. No entanto, essas embalagens não possuem características benéficas para a manutenção do meio ambiente, uma vez que não são nem degradáveis e nem renováveis [1]. Uma forma de minimizar esse impacto foi a criação de polímeros com características biodegradáveis, como o PBAT (polibutileno adipato co-tereftalato), um poliéster desenvolvido para ser totalmente biodegradável. Entre suas qualidades incluem: biodegradação, boas propriedades mecânicas e processabilidade [2]. Em 2019, o PBAT representou 29 % do mercado de polímeros biodegradáveis, com uma média de produção de 300.000 toneladas [3]

Uma maneira de aliar a biodegradação com a melhoria da qualidade do alimento, é com a aplicação desses polímeros em uma nova classe de embalagens, intituladas embalagens ativas. Esse tipo de embalagem tem como objetivo, aumentar a validade dos alimentos acondicionados, manter ou muitas vezes, melhorar alguma qualidade sensorial, modificando as condições da embalagem pela adição de algum agente ativo [4].

Os alimentos podem se deteriorar dentro das embalagens através do crescimento bacteriano, fúngico e por leveduras, acarretando deterioração dos produtos, odores, gostos e texturas desagradáveis, transmissão de doenças e intoxicação [5].

Desse modo, na classe das embalagens ativas antimicrobianas é necessário a adição de um aditivo antimicrobiano que iniba o crescimento de micro-organismos. Os óleos extraídos de plantas possuem em sua composição agentes ativos que favorecem essa característica. Temos, como exemplo o óleo de laranja, extraído da casca da laranja, possuindo como componente principal o limoneno que possuía atividades antimicrobianas diante o crescimento de algumas bactérias.

Óleo de limão, laranja, toranja e mandarin possui atividade antibacteriana contra aos fungos *P. chrysogenum*, *P. verrucosum*, *A. niger*, *A. flavus* [6].

Desse modo, este trabalho tem como objetivo aliar as características do PBAT e óleo de laranja na formação de filmes ativos biodegradáveis produzidos por *casting* e avaliar termicamente as possíveis alterações provocadas nos filmes a partir da inserção do aditivo antimicrobiano.

2 EXPERIMENTAL

O PBAT, um poliéster modificado, foi adquirido pela empresa BASF, com nome comercial ECOFLEX® F BLEND C1200, possui temperatura de fusão entre 100 e 120 °C. O óleo de laranja cedido pela empresa Agroterenas foi utilizado nas concentrações de 5, 10 e 15% em filmes preparados por *casting*, utilizando clorofórmio como solvente. Para facilitar o entendimento o óleo de laranja foi denominado de OL.

Os pellets de PBAT foram postos por 30 minutos em agitador mecânico em 40 ml de clorofórmio. Em seguida, cada fração do óleo foi adicionado à 10 ml do solvente, adicionado ao PBAT já dissolvido e agitado por mais 15 minutos. Cada composição foi vertida em placas de petri e mantido em repouso durante 48 horas para evaporação do solvente e produção do filme. Todas as amostras foram preparadas em triplicata.

A concentração de limoneno presente no óleo de laranja foi quantificada por GC-FID, marca HEWLET, modelo 5890 SERIES II, utilizando-se as seguintes condições: temperatura do injetor 220 °C e detector 290 °C com 7 °C/min durante 30 minutos. Para confirmação da presença do óleo nos filmes foi realizada a Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) no comprimento de onda 4000-600 cm^{-1} no modo absorbância, número de scans 16, equipamento Bruker. A análise por componentes principais foi realizada utilizando o programa The Unscrambler 9.7, foram

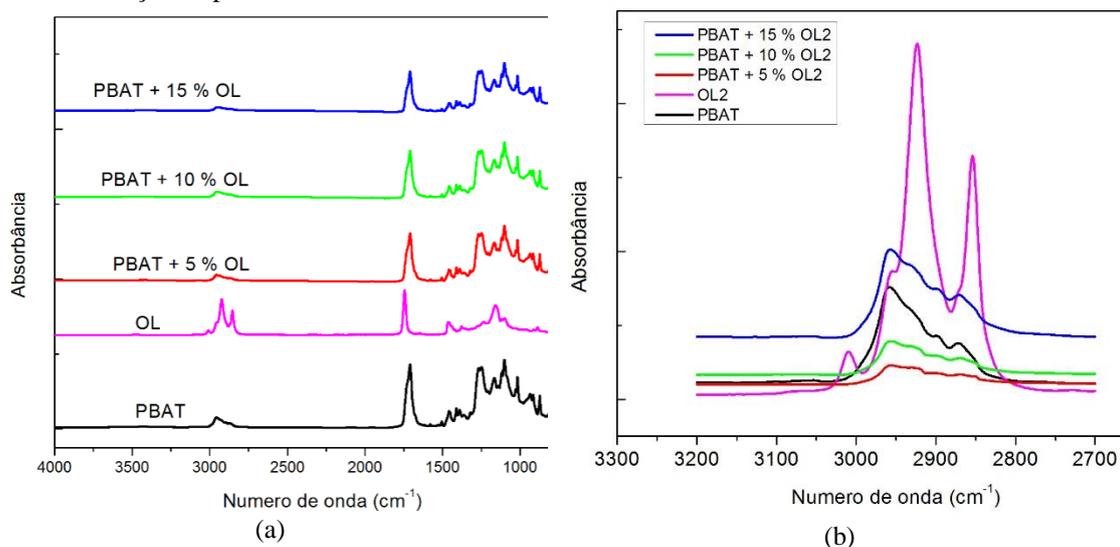
utilizados três filmes de cada composição e analisada a região do infravermelho de 3000 – 2600 cm^{-1} , com o tratamento de normalização pela média. As propriedades térmicas foram avaliadas por DSC, na faixa de temperatura de 0 a 200 $^{\circ}\text{C}$, utilizando equipamento Mettler Toledo, modelo 1STAR e System, sob atmosfera de nitrogênio (50 ml/min) e razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A TGA foi realizada utilizando o equipamento Shimadzu DTG 60H, aquecimento de 35 a 550 $^{\circ}\text{C}$, velocidade de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de 20 ml/min de nitrogênio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados obtidos por GC-FID foi verificado uma porcentagem de limoneno de 96 %. O limoneno é o componente principal encontrado em uma grande variedade de frutas com características cítricas. É o mais importante monoterpene cíclico utilizado na indústria de cítricos [7].

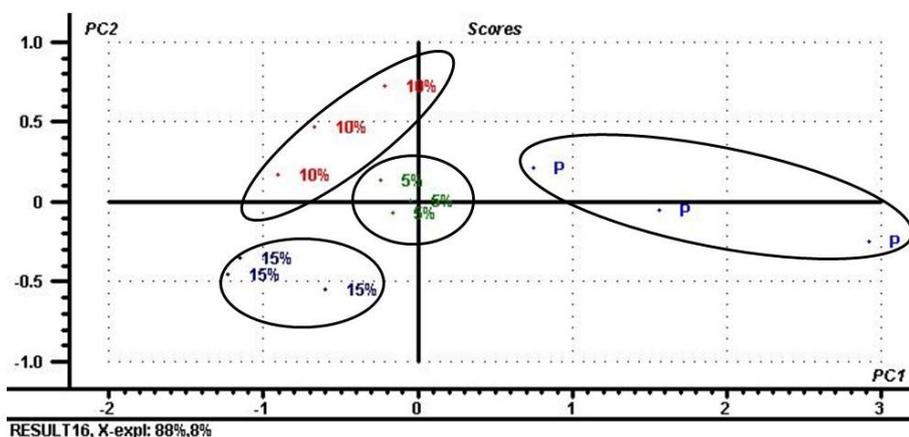
Na Fig. 1 estão apresentados os espectros de FT-IR do filme de PBAT puro, OL puro e das amostras contendo 5 %, 10 % e 15 % de OL. Na região entre 2800 à 3000 encontra-se a intensificação de bandas da características do limoneno, no entanto, não foi possível observar a presença do OL na estrutura do polímero, pois o pico em torno de 2925 cm^{-1} que corresponde à deformação angular CH_3 e CH_2 do limoneno SANTOS et al., (2014), encontra-se em um região de picos característicos do PBAT, podendo, assim, ocorrer sobreposição de bandas.

Fig. 1 - Espectros de infravermelho do (a) PBAT, óleo de laranja e filmes aditivados com OL e (b) região de intensificação do pico do limoneno.



Para comprovar a presença do óleo foi realizada uma PCA, análise por componentes principais. A PCA é um método quimiométrico utilizado para reconhecer padrões com base em análises químicas. Seus resultados são explorados empregando ferramentas estatísticas e matemáticas. São identificados padrões ou grupos de amostras que apresentam características equivalentes, variáveis correlacionadas ou sem significância. Além disso, observam-se as amostras consideradas anômalas [9]. A PCA para os filmes encontra-se na Fig. 2.

Fig. 2 - Gráfico de scores PC1 x PC2 do PBAT puro e dos filmes contendo OL2

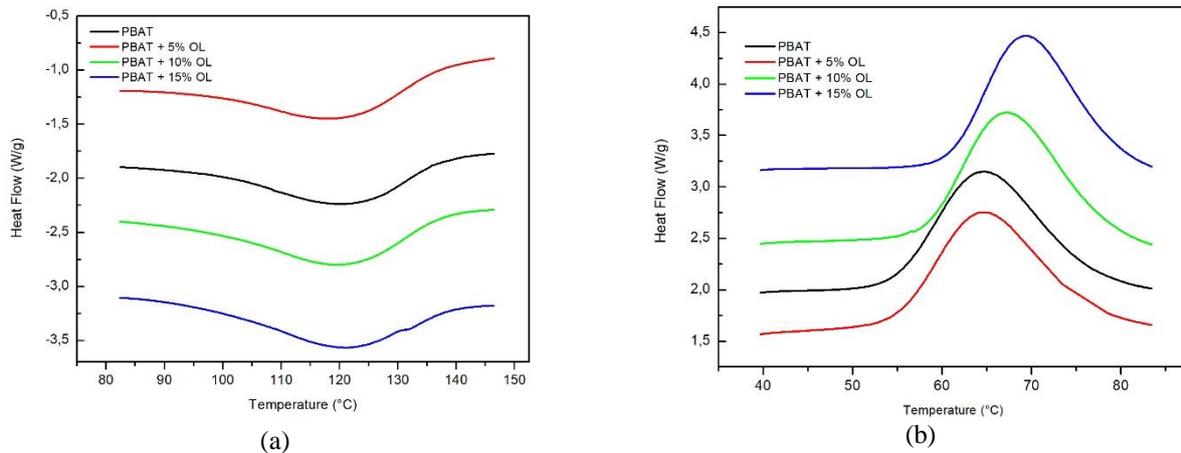


Da Fig. 2 foi possível observar a separação dos filmes em agrupamentos distintos. Os filmes com adição do óleo encontram-se em agrupamentos distantes dos filmes de PBAT puro, indicando, dessa forma, a presença de grupos anômalos da estrutura do PBAT, que nesse caso pode ser a confirmação da presença do OL na estrutura do polímero.

O comportamento térmico analisado por DSC pode ser observado na Fig. 3 e Tab. 1.

Nos resultados obtidos para as curvas de DSC foi observado a presença de dois picos, um referente a temperatura de fusão (T_m) e, um segundo relacionado a temperatura de cristalização (T_c). Os respectivos valores dos picos referentes a cada composição podem ser observados na Tab. 1.

Fig. 3 - Temperatura de fusão (a) e temperatura de cristalização (b) para os filmes com diferentes concentrações de óleo



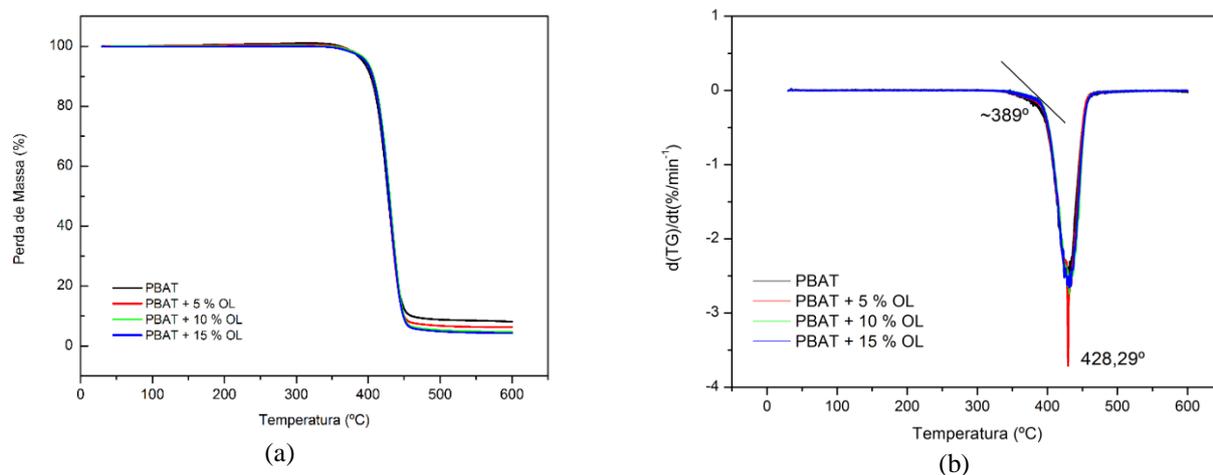
Tab. 1 - Valores específicos obtidos por calorimetria diferencial exploratória para cada composição

	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
PBAT	120.98	10.41	64.67	13.10	11.49
5 % + OL	119.67	10.99	64.67	11.93	10.46
10 % + OL	119.57	9.79	65.31	5.21	4.57
15 % + OL	120.21	7,20	69.49	12.63	11.08

Diante dos dados observados na Tab. 1 observa-se que os filmes com óleo de laranja não alterou a T_m do PBAT, porém, houve redução na entalpia de fusão (ΔH_m) com adição de 10 e 15% de OL, havendo apenas um pequeno aumento com adição de 5% de OL. Para a T_c não houve alteração com adição de 5%, e aumento do seu valor com adição das outras concentrações de óleo. Esse aumento na T_c .

Pode-se descrever esse aumento na T_m pela ação plastificante do óleo, fazendo com que haja um aumento no volume livre na estrutura polimérica e, conseqüentemente, um aumento na mobilidade das cadeia, comportamento observado por outros autores [10]. Em todas as composições ocorreu uma pequena diminuição na entalpia de fusão (ΔH_m), entalpia de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade (X_c), ocorrendo, porém, um aumento na T_c , esse aumento se deve a uma maior interação do óleo com as cadeias poliméricas, favorecendo uma maior desorganização estrutural e, conseqüentemente uma maior energia para cristalizar o polímero.

Fig. 4 – Curva TG (a) e DTG (b) das amostras com e sem adição de óleo



Com base nos dados obtidos na curva TGA e DTG, conforme Fig. 4, podemos observar a estabilidade do material e a influência do óleo de laranja na temperatura de degradação em comparação ao filme controle.

Diante dos resultados ficou claro que a adição do óleo não alterou a estabilidade térmica do material. Para todas as composições ocorreu em uma única etapa degradação. O processo de decomposição de todas as amostras se iniciou em aproximadamente 389 °C com uma perda de massa acentuada, terminando sua degradação em torno de 450 °C. A partir da curva DTG, encontra-se a temperatura de degradação máxima (T_{max}) de aproximadamente 430 °C para todas as amostras, sem alteração acentuada nos seus respectivos valores. Todas as amostras apresentaram uma perda de massa superior a 90 %.

A estrutura do PBAT geralmente se decompõe em duas etapas, uma mais acentuada em torno de 340 a 400 °C, que corresponde a decomposição do ácido adípico e 1,4-butanodiol e uma segunda etapa mais discreta que ocorre em torno de 520 a 600 °C, que está relacionado com a decomposição do ácido tereftálico [11]. No entanto, o segundo estágio da decomposição não foi observado em nosso estudo.

A adição de óleos essenciais em filmes poliméricos com função antimicrobiana, não alteram a estabilidade térmica dos filmes, mesmo tornando-os mais flexíveis [12].

4 CONCLUSÕES

Diante dos dados expostos, foi observado por DSC a adição do óleo de laranja alterou algumas propriedades térmicas, tais como: redução na temperatura de fusão (T_m) do PBAT com a adição de 10 e 15 % de óleo, e aumento com a adição de 5 %, que pode

estar relacionado com uma maior mobilidade da cadeia polimérica causada pela presença de volume livre na estrutura.

Não houve alterações na estabilidade térmica do PBAT em nenhuma concentração de óleo.

Desse modo, os resultados térmicos obtidos por DSC e TGA viabilizam a utilização do óleo de laranja em filmes biodegradáveis de PBAT para possíveis aplicações como embalagem ativa

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais e ao CNPQ (158667/2018-2) e FACEPE (BFP-0151-3.06/20) pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] D. Jagadeesh, B. Prem Kumar, P. Sudhakara, C. V. Prasad, A. V. Rajulu, and J. I. Song, "Preparation and Properties of Propylene Glycol Plasticized Wheat Protein Isolate Novel Green Films," *J. Polym. Environ.*, vol. 21, pp. 930–936, 2013, doi: 10.1007/s10924-013-0572-4.
- [2] J. Harada, "Linha de Plásticos Biodegradáveis, Compostáveis e de Fontes Renováveis , Normas," *Instituto de energia nuclear*, 2011. http://moodle.stoa.usp.br/file.php/1066/2011/palestra_Julio_Harada_Biopolimeros.pdf (accessed Aug. 24, 2016).
- [3] P. M. Munhoz, F. C. Nascimento, L. G. de A. e Silva, J. Harada, and W. A. P. Calvo, "Influence of electron beam irradiation on the mechanical properties of PBAT / PLA polymeric blend," *Brazilian J. Dev.*, vol. 7, no. 8, pp. 78782–78792, 2021, doi: 10.34117/bjdv7n8-210.
- [4] D. C. de S. Pereira, N. S. Teixeira, I. M. Zin, R. A. dos S. Gonçalves, and N. R. de Melo, "Active and Intelligent Packaging: Security, Legal Aspects and Global Market," *Brazilian J. Dev.*, vol. 6, no. 8, pp. 61766–61794, 2020, doi: 10.34117/bjdv6n8-164.
- [5] K. Bhme, I. C., J. Barros-Velzquez, J. M., B. Caas, and P. Calo-Mat, "Species Identification of Food Spoilage and Pathogenic Bacteria by MALDI-TOF Mass Fingerprinting," *Food Qual.*, no. 1, pp. 29–46, 2012, doi: 10.5772/33884.
- [6] M. Martos-Viuda, Y. Ruiz-Navajas, J. Fernández-López, and J. Álvarez-Pérez, "Antifungal activity of lemon (*Citrus lemon* L .), mandarin (*Citrus reticulata* L .), grapefruit (*Citrus paradisi* L .) and orange (*Citrus sinensis* L .) essential oils," *Food Control*, vol. 19, pp. 1130–1138, 2008, doi: 10.1016/j.foodcont.2007.12.003.
- [7] M. P. Arrieta, J. López, S. Ferrándiz, and M. A. Peltzer, "Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications," *Polym. Test.*, vol. 32, pp. 760–768, 2013.
- [8] P. B. P. Santos *et al.*, "Preparação e caracterização físico-química de complexos de inclusão de limoneno em α e β - ciclodextrinas," *IX Congr. Bras. Análise Térmica e Calorimetria*, 2014, [Online]. Available: <http://abratec.com.br/cbratec9/trabalhos/005A.pdf>.
- [9] T. G. Fonseca, Y. M. B. Almeida, and G. M. Vinhas, "Reciclagem Química do PET pós-consumo: Caracterização estrutural do ácido tereftálico e efeito da hidrólise alcalina em baixa temperatura," *Polim. E Tecnol.*, vol. 24, no. 5, pp. 567–571, 2014, doi: 10.1590/0104-1428.1583.
- [10] S. F. Hosseini, M. Rezaei, M. Zandi, and F. Farahmandghavi, "Bio-based composite edible films containing *Origanum vulgare* L. essential oil," *Ind. Crops Prod.*, vol. 67, pp. 403–413, 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.01.062.
- [11] N. A. Ibrahim, N. M. Rahim, W. Z. W. Yunus, and J. Sharif, "A study of poly vinyl chloride/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends," *J. Polym. Res.*, vol. 18,

no. 5, pp. 891–896, 2011, doi: 10.1007/s10965-010-9486-1.

[12] F. M. Pelissari, M. V. E. Grossmann, F. Yamashita, and E. A. G. Pineda, “Antimicrobial, mechanical, and barrier properties of cassava starch-chitosan films incorporated with oregano essential oil,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, pp. 7499 – 7504, 2009.