

BIOCOMPÓSITO ‘PLA–CASCA DE CENOURA’ COMO MATERIAL BIODEGRADÁVEL PARA EMBALAGENS

Grace Kelly da Silva Godinho*, Cristiane Hess de Azevedo Meleiro, Luiz Henrique Guerreiro Rosado, Simone Taguchi Borges, Debora Danielle Salles de Lima, Renata Nunes Oliveira

1) Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ – 23890–000, Seropédica, RJ, Brasil. Correo electrónico: gksgodinho@gmail.com; hesscris@gmail.com; luizhguerreiro@gmail.com; simoneptb@hotmail.com.br; danielle.limads@gmail.com; renatanunes.ufrrj@gmail.com

Recebido: Junio de 2021; Aceptado: Julio de 2021

RESUMO

Com o crescente consumo de embalagens plásticas e o impacto negativo de seu descarte inadequado e a saturação dos aterros sanitários e lixões, as embalagens de alimentos biodegradáveis representam potenciais soluções. O poli(ácido láctico) – PLA é ecologicamente correto, biodegradável e compostável, mas apresenta fragilidade mecânica. Compósitos de PLA contendo bio-resíduos (cascas e sementes) podem ser uma estratégia para a diminuição do descarte dessas matérias-primas. Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de embalagem biodegradável a base de PLA com a incorporação de casca de cenoura. Foram confeccionadas amostras PLA–casca de cenoura (0, 5, 10, 15 e 25 p/p% casca) por casting. As amostras foram analisadas por FTIR, teste de textura, teste de degradação em quatro meios diferentes (ácido, básico, água e solo adubado). Os resultados mostram que as amostras em meio aquoso mantiveram praticamente o peso idêntico ao inicial, em meio ácido e básico houve ganho de massa, embora em solo apresentassem perda de massa considerável. Houve diminuição da porosidade do PLA ao adicionar a cenoura, embora a aderência da casca à matriz PLA tenha sido baixa. A resistência mecânica aumentou com o aumento da porcentagem de cenoura no PLA.

Palavras-chave: PLA; casca de cenoura; biodegradação.

ABSTRACT

The increasing use of plastic packaging and the negative impact of its improper disposal, saturation of landfills and dumps, led to the development of biodegradable packaging. Poly (lactic acid) – PLA is a polymer widely used in packaging studies, since it is environmentally friendly, biodegradable and compostable, but there are some disadvantages in its properties. The improvement of these properties, using mixtures of peels and seeds, has shown satisfactory results and can be a strategy for the reduction of food residues waste. In this context, the goal of this work was to develop biodegradable packaging based on PLA and carrot peel, aiming at the reuse potential food waste, where the biodegradation of polymeric packaging is a crucial factor. The samples were prepared with 0, 5, 10, 15 and 25 w/w% of carrot peel in PLA. PLA/carrot peel degradation was investigated in four different media: acid, basic, water and composted soil. The results show that the samples in aqueous medium maintained almost the same weight as the initial one, in acidic and basic medium there was mass gain, while in fertilized soil they showed significant mass loss. The results in scanning electron microscopy (SEM) and infrared by Fourier transform (FTIR), showed that there was a decrease in the porosity of the PLA when adding the carrot and little adherence of the carrot to the PLA matrix. The mechanical resistance increased with the increase in the percentage of carrots in the PLA.

Keywords: biodegradable packaging; PLA; carrot peel.

INTRODUÇÃO

Segundo MMA [1] “um terço do lixo doméstico é composto de embalagens. Cerca de 80% das embalagens são descartadas após usadas apenas uma vez”. Em torno de um quinto do lixo do Brasil é constituído por embalagens. Cerca de 25.000 toneladas de embalagens encerram a vida útil em aterros sanitários. O descarte inadequado contribui para a saturação dos aterros e lixões, dificultam a degradação de outros resíduos e aumentam os danos ambientais. Além da educação e

da legislação, algumas soluções para o descarte inadequado de plásticos virão com o desenvolvimento de materiais foto degradáveis [2], polímeros verdes e polímeros biodegradáveis [3]. Os polímeros verdes são sintetizados com matéria-prima proveniente de fontes renováveis, mas não são necessariamente biodegradáveis. Polímeros biodegradáveis são aqueles nos quais a ação de micro-organismos (bactérias, algas e fungos) convertem o material em biomassa, dióxido de carbono e água, após semanas ou meses sob condições favoráveis [4].

O PLA é um dos principais biopolímeros biodegradáveis existentes [5], sendo compostável e derivado de fontes renováveis. Foi considerado possível solução para os problemas de descarte de resíduos sólidos e para diminuir a dependência de plásticos à base de petróleo por embalagens. Em relação aos materiais para embalagens de alimentos, manter a integridade, o sabor e aumentar a vida de prateleira dos alimentos é crucial. Tem-se assim, as embalagens biodegradáveis feitas com matrizes poliméricas de fontes renováveis e aditivos naturais [6]. Estudos feitos com PLA e casca de grão de cacau (CBS), mostraram que a adição de CBS aumenta a cristalinidade dos compósitos em até 33%, resultando em propriedades de barreira aprimoradas. A adição de CBS também melhora as propriedades mecânicas dos compósitos, resultando em materiais mais resistentes e com alta plasticidade. A presença de CBS em PLA melhora propriedades de intumescimento, tornando os compósitos biodegradáveis em ambiente aquático, sendo também seguros em contato com alimentos [7]. A incorporação de resíduos de erva-mate em PLA, mostrou resultados positivos de perda de massa quando submetidos aos ensaios de intemperismo e compostagem. A adição da erva-mate na matriz de PLA aumentou a capacidade de absorção de umidade, contribuindo para os resultados de degradação [8].

Bio-resíduos da indústria de alimentos podem ser descartados ou usados sem tratamento para ração animal ou como fertilizantes. Entretanto, os resíduos de processamento de alimentos podem ter potencial para conversão em produtos úteis de valor agregado, ou mesmo como matéria-prima para outras indústrias [9]. Dentre os resíduos de alimentos está a casca de cenoura, que pode apresentar compostos bioativos como carotenóides e fibras com propriedades potencialmente aplicáveis. O α e β caroteno presentes na cenoura são bastante utilizados na indústria farmacêutica e alimentícia. Os carotenóides são utilizados também como pigmentos naturais, estes são responsáveis pela coloração que vai do amarelo ao vermelho. A cenoura é uma raiz bastante popular e mundialmente cultivada [10, 11]. Os valores nutricionais da cenoura são praticamente idênticos tanto na polpa quanto na casca. As polpas e cascas de cenoura submetidas ao cozimento a vapor mostraram que a casca de cenoura manteve os valores de proteínas elevados. Nas cascas de cenoura, os minerais se mantiveram mais elevados do que na polpa [12].

Como existe grande produção de cenoura, também ocorrem grandes desperdícios entre o cultivo e o consumo final. Dentre os desperdícios tem-se: o vegetal não visualmente atrativo (deformação, rachaduras, injúria por pragas ou doenças), perdas no processo de produção nas agroindústrias, perda no transporte inadequado dos vegetais [13]. Entretanto, a casca de cenoura apresentaria propriedades adequadas para o reaproveitamento em confecção de materiais para embalagens biodegradáveis. O presente trabalho teve como objetivo o reaproveitamento de cascas de cenoura incorporadas em matriz de PLA por casting e caracterizá-las, morfológica, mecanicamente e via teste de degradação em diferentes meios.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados poliácido láctico – PLA (3dlab®); diclorometano (ER® do Brasil); *Cascas de Cenoura* – obtidas no município de *Seropédica*, comércio local; higienizador de verduras e legumes (*Clor In*®). Para os ensaios de degradação das amostras foram utilizadas água filtrada, solo adubado (*Grilo's minhocário*®), bicarbonato de sódio (C2 Alimentos®), Vinagre (*Peixe*®). Os equipamentos utilizados foram: balança digital, estufa de secagem (*Novainstruments*®), cominuidor (*Britânia*® 900W), agitador magnético (*Corning Stirrer*®), pHmetro e termômetro (*Satra PHS-3E*).

Inicialmente as cascas de cenouras foram lavadas e colocadas em 1 litro de água com 20 gotas do higienizador por 15 minutos. Em seguida foram pré-secadas ao ambiente e posteriormente na estufa (50°C) por 5 horas, em seguida foi realizada cominuição. O preparo das amostras consistiu em diluir 10 g de PLA adicioná-los em 36 mL de diclorometano sob agitação magnética a temperatura ambiente por 2 h. Foi adicionado o teor adequado de cascas de cenoura, sendo então cada 18 ml vertido em placa de *Petri* ($\phi = 90$ mm). Cada placa foi mantida estática por 48 horas para completa evaporação do diclorometano. As amostras foram preparadas nas porcentagens de 0, 5, 10, 15 e 25 p/p% de casca de cenoura.

As amostras foram recobertas com prata (atomizador *Leica*® *EM ACE200*) para análise em microscópio eletrônico de varredura *TM3030Plus Hitachi (CETEM/UFRJ)*, sob alto vácuo a 15 kV, utilizando elétrons secundários. As amostras foram analisadas em FTIR, equipamento *Vertex 70*, modo ATR, na faixa entre 400 e 4.000 cm^{-1} , 16 scans por amostra.

O equipamento utilizado para análise de textura foi o analisador de textura TA.XT. *plus Texture Analyzer (Stable Micro Systems/Reino Unido)*, com sonda esférica de 5 mm. A velocidade da sonda era 1 mm/s e as amostras foram avaliadas em triplicata.

Os testes de degradação foram realizados em 4 meios diferentes, sendo removidas semanalmente para registro de massa. Para o teste de degradação em solo, as amostras foram

alocadas em solo adubado, a aproximadamente 1,5 cm de profundidade, sendo o meio foi hidratado semanalmente com 5 mL de água filtrada. No teste de degradação em líquidos (água, meio ácido (pH entre 3 e 4) e meio básico (pH entre 9 e 10)), as amostras foram imersas em 25 mL de meio, o qual era renovado semanalmente. A cada 7 dias eram aferidos massa das amostras (em triplicata), pH e temperatura dos meios.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O aumento do teor de casca de cenoura alterou a coloração das amostras, Figura 1. As amostras contendo carga apresentaram tons variando entre amarelo claro e amarronzado.

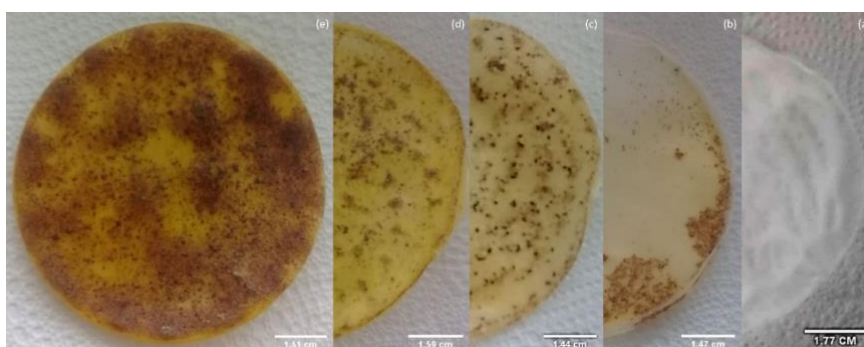


Figura 1. Aspecto visual das amostras: (a) PLA, (b) PLA-5, (c) PLA-10, (d) PLA-15, (e) PLA-25.

As amostras de PLA apenas apresentaram suas bandas características: 2.997 e 1.359 cm^{-1} , referentes ao estiramento $-\text{CH}$; em ~ 1.755 cm^{-1} , referente ao dobramento $\text{C}-\text{H}$; em 1.181 cm^{-1} , relativa ao estiramento simétrico $\text{C}-\text{O}-\text{O}$; em 1.081 cm^{-1} , referente ao estiramento $-\text{C}-\text{O}$; e 755 cm^{-1} , referente ao estiramento $\text{C}-\text{H}$ [14, 15], Figura 2. Uma vez que as amostras apresentavam bandas em números de onda similares, com variação de intensidade apenas. A banda em 3.328 cm^{-1} apresentada pelas amostras contendo cenoura pode ser devido ao estiramento OH da cenoura. A banda em torno de 1.620 cm^{-1} pode também ser atribuído à contribuição da cenoura, estiramento $\text{H}-\text{C}=\text{CH}$ [16]. Aparentemente a carga/cenoura interagiria fisicamente com as cadeias de PLA [17]. Entretanto, a amostra PLA-25 apresenta banda larga em torno de 3.328 cm^{-1} , sugerindo a presença de umidade na amostra (grupos hidroxila), pois a umidade presente na cenoura varia de 86 a 89% [10].

A superfície do PLA puro apresenta certa porosidade, Figura 3, provável resultado da evaporação do solvente durante a secagem. A velocidade da evaporação do dissolvente pode contribuir para a nucleação de gotículas de água na solução, colaborando para a formação de poros [18]. Nas amostras PLA-cenoura é possível observar porosidade variada e a presença de partículas com aspecto fibroso, provavelmente devido à casca da cenoura [10]. Entretanto, baixa aderência da casca de cenoura à matriz de PLA é observada, onde incompatibilidade entre a matriz polimérica e as fibras celulósicas pode ser, em muitos casos, baixa [19]. Quanto à espessura das amostras, Figura

4, houve um aumento da espessura ao adicionar a casca de cenoura, embora amostras contendo teor igual ou superior à 15% de casca de cenoura levou a variações de espessura e empeno. A incorporação de polpas de frutas na matriz polimérica pode elevar a espessura das embalagens, promovendo o aumento das propriedades de barreiras [20].

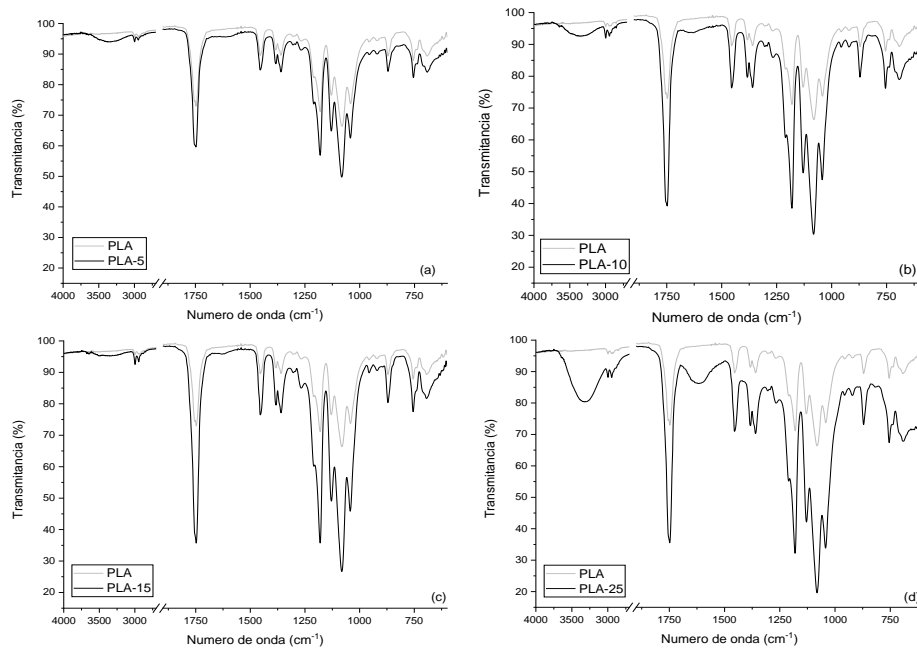


Figura 2. Espectros de FTIR das amostras.

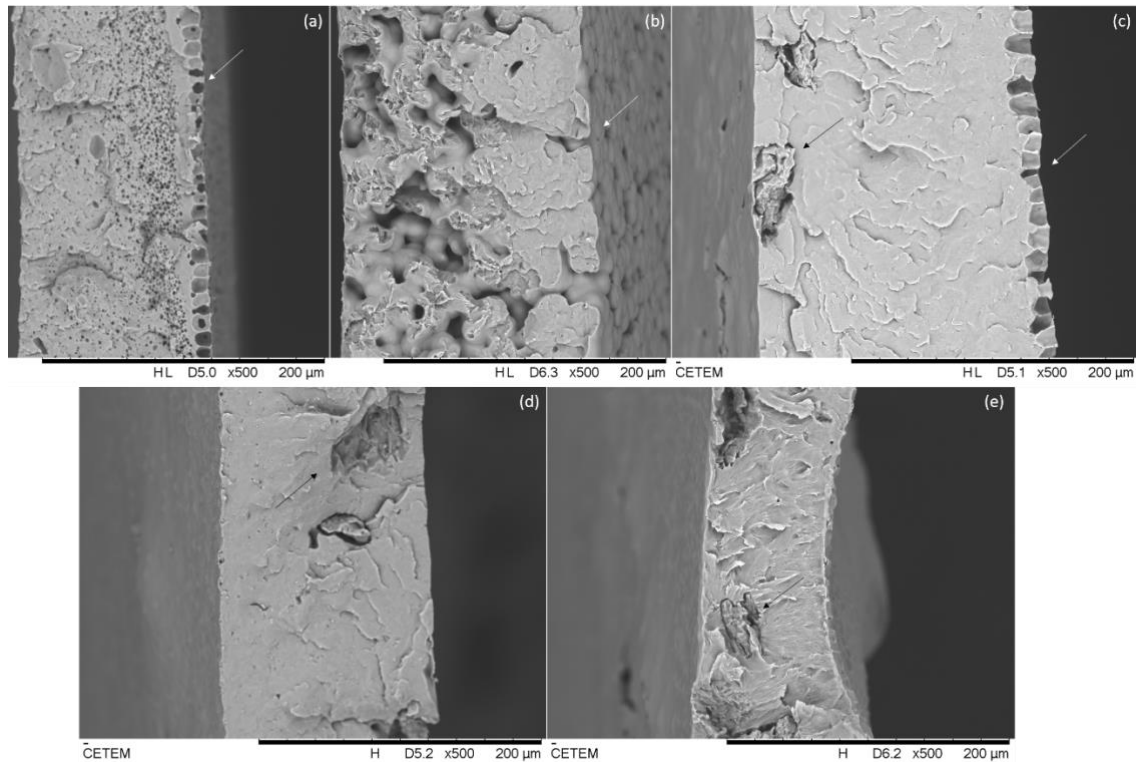


Figura 3. Morfologia das amostras: (a) PLA, (b) PLA-5, (c) PLA-10, (d) PLA-15, (e) PLA-25. Setas brancas indicam pontos de evaporação de disolvente, setas pretas, a carga adicionada.

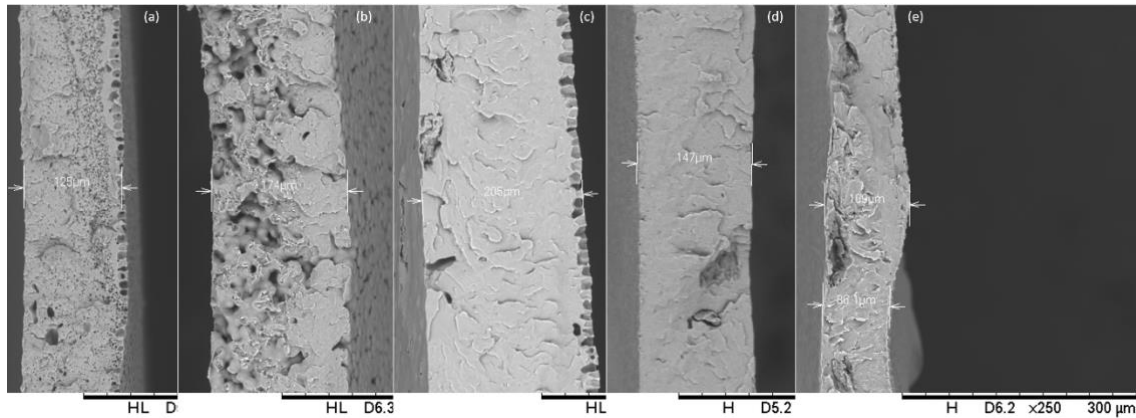


Figura 4. Espessura das amostras: (a) PLA, (b) PLA-5, (c) PLA-10, (d) PLA-15, (e) PLA-25.

Os resultados mecânicos das amostras mostraram que a força suportada variou entre 29 e 60 N, Figura 4. A amostra PLA-25 mostrou uma maior resistência média, embora os dados apresentem alto desvio padrão. Esse aumento da resistência pode ser atribuído ao maior volume de pequenas partículas, que contribui para uma maior área interfacial e transferência de tensão entre o polímero e a carga [17].

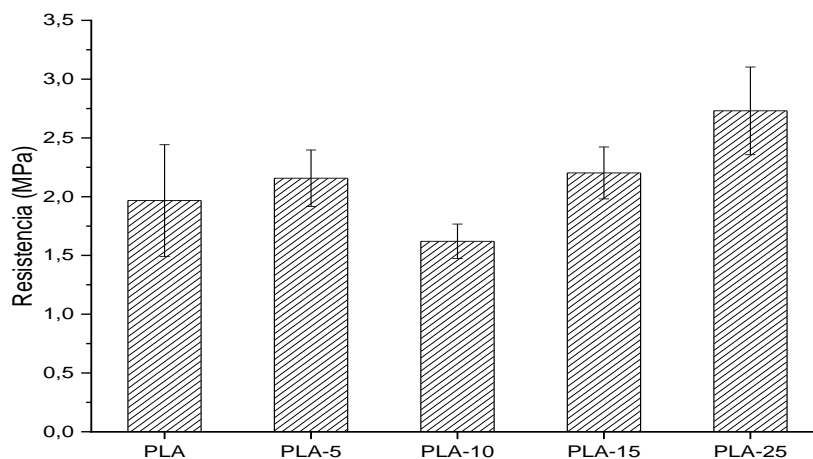


Figura 5. Resistencia mecânica das amostras.

As amostras em água apresentaram média de perda de massa maior para as amostras PLA-15, embora a diferença entre as amostras não fosse considerável, Figura 5. Quando imersos em um meio aquoso, os produtos à base de PLA podem absorver água, quando começa a clivagem autocatalítica das ligações éster. Mais tarde, a degradação na superfície se torna mais lenta do que no interior por causa da liberação de oligômeros ácidos solúveis em água e de ácido láctico, enquanto aqueles localizados no interior permanecem imóveis. No final, todo o interior é composto de oligômeros solúveis em água, e uma estrutura oca é formada, por causa da liberação de compostos para o meio, enquanto a degradação da superfície continua lentamente [21].

As amostras em meio ácido apresentaram crescimento microbiano durante o ensaio.

Observou-se que os efeitos catalíticos dos íons hidrônio desses ácidos são muito pequenos, independentemente do tipo de ácido, e a durabilidade dos filmes em meio ácido é muito semelhante àsquelas do meio alcalino [22]. Em meio básico é usual o PLA apresentar alta degradação, pois as espécies no meio conseguem atacar a cadeia principal do PLA, degradando o material [23]. Entretanto, perfil oposto foi encontrado no presente trabalho, prováveis ações da carga ou mesmo do meio básico não apresentar pH superior a 9.

Todas as amostras em solo se tornaram oxidadas e quebradiças. A degradação em compostagem de amostra PLA/silicone, em 10 semanas, foi degradada em pequenos pedaços, da mesma forma que o PLA puro [24]. Vale ressaltar que a oxidação observada é indício de degradação das amostras [25]. Todas as amostras degradaram em solo, provável ação de microrganismos e de hidrólise [26]. Apenas os meios básico e solo foram significativamente diferentes, independente da composição da amostra ($p < 0,05$), onde as amostras em solo degradaram significativamente mais que em meio básico.

A amostra que apresentou maior degradação em todos os meios foi a amostra PLA-15. Provavelmente, se o interesse da embalagem for rápida degradação, a amostra PLA-15 seria a composição mais adequada. Entretanto, se o interesse forem embalagens que se mantenham mais estáveis por 3 meses, a amostra com menor variação de massa foi a amostra PLA, ressaltando o cuidado em meios básicos.

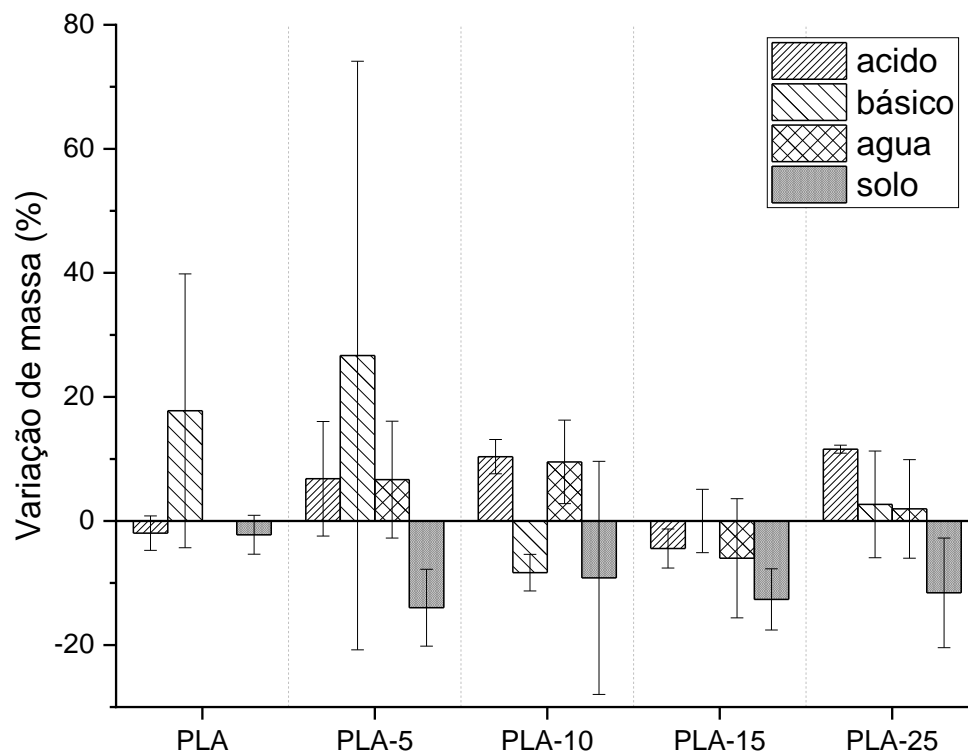


Figura 6. Taxa de variação de massa das amostras após 3 meses nos meios.

CONCLUSÕES

Com adição de cascas de cenoura houve uma diminuição da porosidade do PLA e essa incorporação também influenciou a espessura do filme e consequentemente afetará as propriedades de barreira. Os compósitos apresentaram baixa aderência entre fibras de cenoura e matriz do PLA, embora haja interação física entre as fases. Os testes de degradação em solo mostraram os melhores resultados de perda de massa das amostras e aparência envelhecida. Os testes demonstraram que a degradação em solo é mais rápida das amostras PLA/cenoura. Se o interesse da embalagem for rápida degradação, a amostra PLA-15 seria a composição mais adequada. Se o interesse forem embalagens que se mantenham mais estáveis por 3 meses, a amostra com menor variação de massa foi a amostra PLA.

Agradecimentos: Os autores agradecem à FAPERJ e CNPq, ao CETEM/UFRJ pela análise de MEV, à Prof. Rosane Nora e ao Instituto de Química da UFRRJ, ao Instituto de Zootecnia da UFRRJ e ao Prof. Mauricio Mancini. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

- [1] MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Impacto das Embalagens no Meio Ambiente, Brasília, 2019. Disponível em <<https://www.gov.br/mma/pt-br>>. Acesso em 08 jul. 2020
- [2] Shearvly SB, Register KM “Marine Debris & Plastics: environmental concerns, sources, impacts and solutions”, *Journal of Polymers and the Environment*, **15**, 301 (2007)
- [3] Landim APM *et al.* “Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil”, *Polímeros*, **26**, 82 (2016)
- [4] Brito GF *et al.* “Biopolímero, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes”, *Remap*, **6**, 127, (2011)
- [5] Silva MC *et al.* “Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA”, *Remap*, **9**, 112 (2014)
- [6] Machado BAS *et al.* “Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificado com glicerol”, *Química Nova*, **37**, 1275, (2014)
- [7] Papadopoulou EL *et al.* “Sustainable active food packaging from poly(lactic acid) and cocoa bean shells”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 31317 (2019)
- [8] Casagrande MC “*Estudo da incorporação de resíduos e de extrato de erva-mate em poli(ácido láctico)*”. Trabalho de conclusão de curso (Departamento de Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019
- [9] Gunther L *et al.* “Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations”, *Bioresource Technology*, **87**, 167, 2003
- [10] Sharma KD *et al.* “Chemical composition, functional properties and processing of carrot – a review”, *Journal of Food Science and Technology*, **49**, 22, (2012)
- [11] Souza RMD “*Aproveitamento do resíduo oriundo do processamento mínimo de cenoura no desenvolvimento de novos produtos alimentícios*”. Brasília, 2008. Dissertação (Mestrado em Nutrição Humana) – Universidade de Brasília
- [12] Pigoli DR, Vieites RL, Daiuto ER “Alterações nutricionais em casca e polpa de cenoura decorrente de diferentes métodos de cozimento”, *Energia na Agricultura*, **29**, 121, (2014)
- [13] Zaro M. Desperdício de Alimentos: velhos hábitos, novos desafios, (recurso eletrônico). Caxias do Sul, RS (Brasil): *Educs*, 2018, 21 (Cap. 2)
- [14] Chieng BW *et al.* “Epoxidized vegetable oils plasticized poly (lactic acid) biocomposites: mechanical, thermal and morphology properties”, *Molecules*, **19**, 16024 (2014)
- [15] Bitencourt SS *et al.* “Desenvolvimento de biocompositos de poli(L-ácido láctico)(PLLA) com serragem de madeira”, *Matéria*, **22**, (2017)
- [16] Mohamed GF *et al.* “Application of FT-IR spectroscopy for rapid and simultaneous quality determination of some fruit products”, *Nature and Science*, **9**, 21 (2011)
- [17] Swaroop C, Shukla M “Nano-magnesium oxide reinforced polylactic acid biofilms for food packaging applications”, *International J. of Biological Macromolecules*, **113**, 729, (2018)

- [18] Cobo FN, Guttuzzo L, Carvalho GM “Estudo sobre a formação de microporos em filmes de PLA e em blendas PLA/PBAT pelo método breath figure”, *Brazilian J. Development*, **7**, 16948 (2021)
- [19] Lemos AL, Martins RM “Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos à base de poli(ácido láctico) e fibras naturais”, *Polímeros*, **24**, 190 (2014)
- [20] Dantas EA et al. “Caracterização e avaliação das propriedades antioxidantes de filmes biodegradáveis incorporados com polpas de frutas tropicais”, *Ciência Rural*, **45**, 142 (2015)
- [21] Zhang JF, Sun X “Poly(lactid acid) based bioplastic” em *Biodegradable polymers for industrial applications*. Boca Ration (EUA). CRC Press Inc., 2005
- [22] Tsuji H, Nakahara, K “Poly (L–Lactide). IX. Hydrolysis in acid media”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 186 (2002)
- [23] Finnis A “*Poly(lactid acid)-based Polymer blends for durable applications*”. Tese (Phd Engenharia Química e Biomédica) – West Virginia Univerty
- [24] Meekum U, Khiansanoi A “PLA and two componentes silicon rubber blends aiming for frozen foods packaging applications”, *Results in Physics*, **8**, 79 (2018)
- [25] Tolga S, Kabasci S, Duhme M “Process of disintegration of polylactide (PLA)/Poly(butylene succinate) (PBS) blends containing talk and chalk inorganic fillers under industrial composting conditions”, *Polymers*, **13**, 2 (2021)
- [26] Qi X, Ren Y, Wang X “New advances in the biodegradation of poly(lactic) acid”, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **117**, 215 (2017)