



## XII-027 - OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE AMIDOS E USANDO GLICERINA COMO AGENTE PLASTIFICANTE

**Isadora Martins**<sup>(1)</sup>

Universidade do Sul de Santa Catarina, acadêmica do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária)

**Anelise Leal Vieira Cubas**<sup>(2)</sup>

Universidade do Sul de Santa Catarina, coordenadora da Unidade de Articulação Acadêmica - Produção, Construção e Agroindústria da Unisul, Dra em Química e orientadora

**Elisa Helena Siegel Moecke**<sup>(3)</sup>

Universidade do Sul de Santa Catarina /Universidade Federal de Santa Catarina, coordenadora do Projeto Biodiesel, Dra em Química e co-orientadora.

**Endereço**<sup>(3)</sup>: Serv. Antônio Cipriano Pereira, 135 - Itacorubi - Florianópolis - SC - CEP: 88040-280 - Brasil - Tel: (48) 3721 5383 - e-mail: smoecke@gmail.com

### RESUMO

Com o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) criado por Decreto Lei em 23 de dezembro de 2003 e complementado pela Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 pelo governo brasileiro, ficam estabelecidos um aumento gradual da adição de biodiesel ao diesel, conforme a programação definida em âmbito Federal. Em 2008 foram produzidos na faixa de 30 mil toneladas glicerina, coproduto do processamento do biodiesel, é gerada durante a reação de transesterificação do óleo ou gordura com o álcool de cadeia (metanol) e na presença de catalisador, geralmente básico. Para 2013 foi previsto um excedente de 150 mil toneladas. Torna-se importante encontrar novas aplicações para a glicerina e seus derivados e a adoção de estratégias para a utilização destes produtos. No presente trabalho foi desenvolvido de filmes solúveis em água e biodegradáveis para ser usado em embalagens primário em produtos como sabão e sabonete, contribuindo desta forma na redução de futuros problemas ambientais causados pela a acumulação de glicerina.

Os filmes foram produzidos a partir da obtenção de soluções aquosas com amido de mandioca (*Manihot sp*) e a glicerina (bruta e pré-purificada), como agente plastificante. A solução, após a completa dissolução foi colocada em placas de Petri de 14 cm de diâmetro e secada em estufa com ventilação por 48 h. A glicerina usada no processo foi previamente avaliada quanto o pH, umidade relativa, densidade, teor de metanol, índice de acidez, e teor de cinzas e de cloretos. Os filmes obtidos foram avaliados quanto à resistência, flexibilidade e solubilidade. Os filmes também foram avaliados quanto ao comportamento, quando usado para embalar barras de sabão. Foram obtidos 4 filmes com boa resistência e flexibilidade, sendo um filme foi produzido com a glicerina bruta (sem metanol e 3 com glicerina pré-purificada. Todos os filmes mostraram-se solúveis em água, propriedade importante para que o filme possa ser usado como embalagem primária em sabão e sabonetes. Foi verificado que os filmes usados para embalar o sabão não se alteraram ao longo de três meses de teste em temperatura ambiente entre os meses de agosto a novembro.

**PALAVRAS-CHAVE:** Filme biodegradável, amido, glicerina, biodiesel.

### INTRODUÇÃO

No Brasil, cerca de 240 mil toneladas de lixo são produzidas por dia, e a maior parte do lixo tem como destino os lixões a céu aberto, constituindo um sério problema sanitário (CEREDA et al., 2003). A adoção de programas de coleta seletiva e reciclagem e a produção de materiais biodegradáveis a partir de fontes renováveis são consideradas alternativas para a diminuição dos impactos causados.

A biodegradação é um processo natural e complexo onde compostos orgânicos, pelo intermédio de mecanismos bioquímicos, são convertidos em simples compostos mineralizados. Dessa forma, várias pesquisas com diferentes materiais, têm sido desenvolvidas na tentativa de minimizar, diminuir ou solucionar o problema da poluição através da obtenção de plásticos biodegradáveis. Nos últimos anos, há o interesse no

desenvolvimento de materiais termoplásticos compostos essencialmente por polímeros biodegradáveis, tais como os amidos e as proteínas (SOUZA; ANDRADE, 2000).

Neste contexto, o desenvolvimento de películas biodegradáveis para materiais de embalagem que pode ser usado como um substituto para o polímeros petroquímicos é uma perspectiva interessante, uma vez que fornece uma alternativa a produtos não- degradáveis , e aumenta renda no setor agrícola (SOUZA, et al.,2010). Entre os polímeros naturais , o amido vem se mostrando de relevante interesse, ele é regenerado a partir de dióxido de carbono e água por fotossíntese das plantas (LU, XIAO, XU, 2009).

O amido tem sido considerado como um dos mais promissores candidatos para o futuro , principalmente por causa de uma combinação atraente de sua grande disponibilidade e preço relativamente baixo (KHATTAB et al., 2012; SOUZA, et al., 2012). O amido é um biopolímero que é biodegradável, sendo considerado adequado para materiais de embalagem verde (SHANKS, R.; KONG, I., 2014).

O amido é formado por dois tipos de polímeros de glicose: a amilose e a amilopectina, com estruturas e funcionalidade diferentes. A aplicação do amido na confecção de biofilmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes. No entanto, o amido geralmente produz compósitos quebradiços porque não é um material verdadeiramente termoplástico; além disso, compósitos à base de amido apresentam hidrofobicidade excessiva devido a sua solubilidade parcial em água. Portanto, o plastificante é um fator significativo nas propriedades destes filmes e as suas aplicações,(GHASEMLOUA et al., 2011) faz-se necessário plastificar o amido com substâncias de propriedades adequadas, dentre as quais se destaca o glicerol. O glicerol é uma substância química que apresenta uma infinidade de aplicações, sendo utilizado na indústria cosmética, farmacêutica, alimentícia e química. O glicerol é altamente higroscópico, molécula geralmente adicionados às soluções de formação de película para impedir fragilidade filme (VIEIRA, et al., 2011). O glicerol é um subproduto da transesterificação catalisada por base de petróleo na formação de metilo e acetato gordo ésteres de ácido na produção de biodiesel e é um principal subproduto do etanol processamento de fermentação. aproximadamente 0,92 kg de glicerol em bruto é produzido por a cada 10 litros de biodiesel produzido (CAMPOS, et al., 2010).. Durante a reação de transesterificação, o glicerol que tem uma densidade mais elevada do que o éster metílico, que também é um subproduto, depositada no fundo do recipiente de reação (KOC, 2009).

O conselho da IUPAC (International Union of Pure and Applied Química ) definido como um plastificante "uma substância ou material incorporado num material para aumentar a sua flexibilidade, trabalhabilidade , ou distensibilidade " . Estas substâncias reduzem a tensão de deformação, dureza , densidade, viscosidade e carga electrostática de um polímero , ao mesmo tempo que o aumento do polímero flexibilidade da cadeia , a resistência à fratura e constante dielétrica.

De maneira geral, a glicerina é um álcool trihidroxilado, um líquido incolor, viscoso e de gosto doce. Pode ser extraída de óleos e gorduras, através da produção de sabão, de ácidos graxos, ésteres graxos, e principalmente da produção de biodiesel (MOTA et al, 2009).

Em 2008, a capacidade de produção de biodiesel foi estimado em ser 9,88 bilhões de litros a partir de 176 plantas (National Biodiesel Board, 2008). A glicerina bruta pode ser refinado para glicerol puro para utilização na indústria alimentar, farmacêutica e indústrias de cosméticos. A expansão da produção de biodiesel tem causado um superávit de glicerina bruta que não é necessário para posterior purificação. [SCHIECK, et al., 2010; MACH, 2009).

A Lei Federal 11.097/2005 que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, obriga a partir de 2008 o acréscimo de 2%de biodiesel no diesel comum com perspectivas para 5%(B5). Desta forma, verificando-se o aumento do consumo do biodiesel no país é inevitável que se busque formas de utilização de seus resíduos.

Com o objetivo de reduzir futuros problemas ambientais causados pela a acumulação de glicerinal, a implementação de estratégias de utilização na obtenção de produtos biodegradáveis conduz a uma alternativa para as embalagens tradicionais, possibilitando a diminuição de futuros problemas ambientais causados por



derivados do petróleo e pela acumulação do glicerina. Para isso foram desenvolvidos biofilmes flexíveis compostos à base de biopolímeros (amidos) e glicerina.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A glicerina usada no trabalho foi adquirida da micro-usina de biodiesel, instalada na Associação da Pró-Crep (Criar, reciclar, educar e preservar) na Praia da Pinheira em Palhoça/SC. E o amido de mandioca (*Manihot sp.*) foi adquirido em supermercado.

### Caracterização físico-química da glicerina

A glicerina, coproduto do processo produtivo do biodiesel obtido a partir da reação de transesterificação do óleo saturado de cozinha e metanol e na presença de catalisador básico (KOH), foi caracterizada quanto ao pH, umidade relativa, densidade, teor de metanol, índice de acidez, e teor de cinzas e cloreto.

### Pré-purificada da Glicerina

A pré-purificação da glicerina foi realizada mediante cinco etapas:

- 1) Acidificação: a glicerina bruta foi aquecida a 60°C, em seguida foram pesados 100g de glicerina bruta e titulouse-se devagar com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, até pH 4, utilizando duas gotas de alaranjado de metila com indicador. A operação foi realizada a temperatura constante de 60°C para assegurar a reação completa e evitar a quebra de sabões.
- 2) Separação: O acidificado foi colocado em um funil de separação e ficou em repouso durante duas horas para que decantasse. A fase leve é composta por ácidos graxos e a fase pesada é composta por glicerina, que foi separada e filtrada.
- 3) Neutralização: O filtrado foi neutralizado a temperatura ambiente com NaOH, até pH entre 6,5 e 7,5 como foram colocadas duas gotas de fenolftaleína. Em seguida, a glicerina foi filtrada para retenção de sabões e outras impurezas.
- 4) Salting-Outing: Nesse processo, adicionou-se álcool na proporção de 2:1 em relação ao volume de glicerina e, esperou-se por 24hs. Após esse tempo, a glicerina foi filtrada.
- 5) Evaporação: Com o intuito de se obter apenas uma mistura de glicerina e água, o álcool foi evaporado. O processo foi realizado até se recolher a quantidade de álcool que foi inicialmente adicionada no processo.

### Preparação dos Filmes

Os filmes foram obtidos a partir da preparação de soluções contendo diferentes concentrações de glicerina (bruta e pré-purificada, amido de mandioca e água destilada). As soluções foram agitadas magneticamente e sob aquecimento lento durante 5 e 10 minutos até levantar fervura, com o objetivo de se obter a gelatinização do amido. Em seguida as soluções foram transferidas para placas de Petri de 14 cm de diâmetro e levadas para secagem em estufa com ventilação, na temperatura de 35°C a 40°C por aproximadamente 48 horas.

Na preparação das soluções foi usada inicialmente a glicerina bruta, isenta de metanol, e a glicerina pré-purificada conforme mostrado na tabela 1.

**Tabela 1. Composição das soluções preparadas com amido de mandioca e com glicerina bruta e pré-purificada.**

<i>SOLUÇÃO*</i>	<i>FAmidoMANDIOCA (g)</i>	<i>ÁGUA DESTILADA (mL)</i>	<i>GLICERINA (mL)**</i>
A1/A2	2	100	1
B1/B2	2	100	0,8
C1/C2	2	100	0,6
D1/D1	1,8	100	1
E1/E2	1,8	100	0,8
F1/F2	1,8	100	0,6
G1/G2	1,6	100	1
H1/H2	1,6	100	0,8
I1/I2	1,6	100	0,6

\*Soluções 1 foram obtidas com glicerina Bruta e a 2 foram obtidas com a glicerina pré-purificada

\*\*Glicerina usada nos experimentos na forma bruta e pré-purificada.

Fonte: do Autor.

#### Teste de Resistência e de Solubilidade em Água dos Filmes

Os testes de resistência foram realizados no Laboratório de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), no e texturometro (Figura 1), os corpos de prova foram preparados com as seguintes dimensões: 3cm de largura por 9 cm de comprimento (Figura 2). O teste de solubilidade em água dos filmes foi realizado em triplicata, amostras de filme de 2cm x 2cm foram colocadas em um béquer contendo 30 mL de água destilada em temperatura ambiente por 24 horas.

Figura 1 Texturometro.

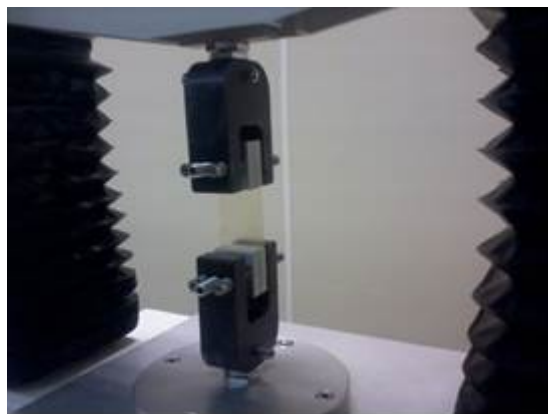


Figura 2 Corpos de prova de filme.



#### Teste de Embalagem

Foram embalados amostras de sabão, produzido pela Associação da Pró-Crep (Criar, reciclar, educar e preservar) da Praia da Pinheira em Palhoça/SC. Para embalagem foram usados os filmes que apresentaram melhor resistência e maior flexibilidade, a análise foi realizada em triplicata. As amostras embaladas permaneceram sob observação durante 3 meses, onde foi observado a integridade dos filmes (figuras 3 e 4).

Figura 3. Sabão embalado com biofilme de glicerina pré-purificada



Figura 4. Sabão embalado com biofilme de glicerina bruta



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos através da caracterização por análises físico-químicas da glicerina obtida nos processos de transesterificação foram: pH 8, umidade relativa 42,99% (m/m), densidade 1,2184 kg/cm<sup>3</sup>, teor de metanol 9,5 % (m/m), índice de acidez 8,28 %, teor de cinzas 9,94 % m/m e 70,9 mg/l de cloretos.

A realização da pré-purificação da glicerina mostrou-se relevante, uma vez que os filmes obtidos se mostraram mais resistentes e flexíveis com as soluções A2, B2, D2 (tabela 1). Enquanto que com a glicerina bruta apenas o filme obtido a partir da solução A1 mostrou boa flexibilidade e resistência.

Quanto ao emprego dos biofilmes para embalar as barras de sabão de aproximadamente 10 gramas, o biofilme obtido com a glicerina bruta mostrou-se, após 3 meses, mais eficientes, sem alterações visual ao longo do filme, no entanto os biofilmes feitos de glicerina pré-purificada apresentaram-se mais quebradiços. A manuseabilidade dos filmes foi excelente ou boa na maioria das amostras avaliadas.

Os filmes com boa flexibilidade e resistência que foram submetidos ao teste de solubilidade apresentaram-se solúveis em água após 24 horas.

## CONCLUSÕES

De acordo com o trabalho realizado, concluiu-se que:

A preparação de biofilmes a partir da glicerina, coproduto do processo biodiesel a partir da reação de transesterificação de óleo saturado de fritura, apresentou boa resistência e flexibilidade tornando-se apropriado para o revestimento de sabões.

Os filmes produzidos são solúveis em água, propriedade adequada para ser usado como embalagens primárias de sabão e sabonetes, além de facilitar o uso, não gera resíduo.

O tempo do teste de embalagem foi relativamente curto (3 meses), sugere-se aumentar o tempo do teste por um período mais longo e com diferentes temperaturas.

Como os filmes foram obtidos a partir polissacarídeos e glicerina, perecíveis ao ataque de microrganismo, sugere-se realizar testes usando aditivos, tais como antimicrobianos e antioxidantes, que pode contribuir para aumentar o tempo de vida.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CEREDA, M. P.; CASTRO, T. M. R. de; HENRIQUE, C. M. Embalagens de materiais biodegradáveis. In: WORKSHOP SOBRE TECNOLOGIAS EM AGROINDÚSTRIAS DE TUBEROSAS TROPICAIS, 1., 2003, Botucatu. Anais...Botucatu: CERAT/UNESP, p. 124, 2003.
2. KHATTAB, M.S. S.A.H.; EL-NOR, A.; EL-SAYED, H. M .A.; EL-BORDENY, N. E.; ABDU, M. M.; MATLOUP, O.H. The Effect of Replacing Corn with Glycerol and Enzymes on the Productive Performance of Lactating Goats., *International Journal of Dairy Science*, v. 7, 2012.
3. MACH, N.; BACH, A.; DEVANT, M. Effects of crude glycerin supplementation on performance and meat quality of Holstein bulls fed high concentrate diets. *J.Anim. Sci.*, v. 87, p.632-638, 2009.
4. CAMPOS, C. A.; GERSCHENSON, L. N.; FLORES, S. K. Development of Edible Films and Coatings with Antimicrobial Activity. *Journal: Food and Bioprocess Technology - Food Bioprocess Technol.* v. 4, n. 6, p. 849-875, 2011.
5. SCHIECK, S. J.; SHURSON, G. C.; KERR, B. J.; JOHNSTON, L. J. Evaluation of glycerol, a biodiesel coproduct, in grow-finish pig diets to support growth and pork quality. *J. ANIM SCI.*, v. 88, p. 3927-3935., 2010.
7. SOUZA, R.; ANDRADE, C. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v.10, n.1, p.24-30, 2000.
8. MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONCALVES, V. L. C. Glycerochemistry: new products and processes from glycerin of biodiesel production. *Quim Nova*, v. 32 p. 639-648, 2009.
9. SOUZA, A.C. ; BENZE, R. ; FERRÃO, E.S. ; DITCHFIELD, C. ; COELHO, A.C.V.; TADINI, C.C. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *LWT - Food Science and Technology*, v. 46, n.1, p. 110-117. 2012.
10. SHANKS, R.; KONG, I. Thermoplastic Starch, *ThermoplasticElastomers*, Prof. Adel El-Sonbati (Ed.) *EnTech*. Available . Disponível em < <http://www.intechopen.com/books/thermoplastic-elastomers/thermoplastic-starch>>, acessado em 21 de março de 2014.
11. LU, D. R.; XIAO, C. M., XU, S. J. Starch-based completely biodegradable polymer materials. *College of Material Science and Engineering of Huaqiao University, Quanzhou, 362021, P. R. China*. Received 21, 2009.
12. GHASEMLOUA, M; KHODAIYANA, F., OROMIEHIEB, A., YARMANDA, M. S. *Food Chemistry*. Development and characterisation of a new biodegradable edible film made from kefir, an exopolysaccharide obtained from kefir grains. *Volume 127*, p. 1496–1502, 2011
13. VIEIRA, M. G. A.; DA SILVA, M. A.; DOS SANTOS, L. O., BEPPU, M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films. *European Polymer Journal*, v.47, p. 254–263, 2011.
14. KOC, A. B. Ultrasonic monitoring of glycerol settling during transesterification of soybean oil. *Bioresource Technology*, v 100, p. 19-24, 2009.

## AGRADECIMENTOS

CNPq pela bolsa do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC). Pelo apoio técnico do Laboratório de Engenharia Ambiental e Sanitária da UNISUL/Palhoça, e do Laboratório de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina/Florianópolis.