

<https://eventos.utfpr.edu.br/sei/sei2018>

Desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos a base de amido acetilado

Development of active biodegradable films based on acetylated starch

Giovanna Conrado Quadros
giovannaquadros@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil

Fernanda Vitória Leimann
fernandaleimann@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil

Regiane da Silva Gonzalez
regiane@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil

RESUMO

Materiais plásticos estão presentes no nosso cotidiano e são indispensáveis em uma sociedade de consumo como a nossa. A produção descontrolada e o descarte incorreto desse polímeros sintéticos causam grandes problemas ambientais. Diante desse problema, o emprego e produção de bioplásticos vem crescendo. Dentre os biopolímeros os amidos são os mais promissores, por apresentarem baixo custo, no entanto apresenta características indesejáveis para a produção desse materiais. Diante disso o objetivo deste estudo é realizar a modificação química por acetilação do amido de mandioca e a diminuição do grau hidrofílico em tratamento com TDI. A acetilação do amido de mandioca ocorreu pela reação de anidrido acético com ácido clorídrico. Os filmes formando foram obtidos por método casting, utilizando amido acetilado e água e glicerol como solução filmogênica. Os filmes obtidos mostraram-se mais resistentes que filmes de amido de mandioca in natura e o tratamento com TDI propiciou um aumento considerável no grau hidrofílico do amido, onde os filmes em contato com a água não modificaram a sua superfície. Com isso, materiais com este apresentam grande potencial de produção de embalagens ativas com menor grau hidrofílico.

PALAVRAS-CHAVE: Biopolímeros. Amido Acetilado. Amido de Mandioca

ABSTRACT

Plastic materials are present in our everyday life and are indispensable in a consumer society like ours. Uncontrolled production and incorrect disposal of these synthetic polymers causes major environmental problems. Faced with this problem, the employment and production of bioplastics has been increasing. Among the biopolymers, the starches are the most promising because they present low cost, however presents undesirable characteristics for the production of these materials. Therefore, the objective of this study is to perform the chemical modification by acetylation of cassava starch and the decrease of the hydrophilic degree in treatment with TDI. The acetylation of the cassava starch occurred by the reaction of acetic anhydride with hydrochloric acid. The films were obtained by casting method, using acetylated starch and water and glycerol as a film-forming solution. The films obtained were more resistant than in natura cassava starch films and TDI treatment provided a considerable increase in the hydrophilic degree of the starch, where the films in contact with the water did not modify its surface. With this, materials with this one present great potential of production of active packages with lower hydrophilic degree.

KEYWORDS: Biopolymers. Acetylated Starch. Cassava starch

Recebido: 02 set. 2018.
Aprovado: 18 set. 2018.

Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Atualmente vivemos rodeados por plásticos, eles estão presentes em nosso cotidiano diariamente, e com isso vieram a se tornar indispensáveis. No entanto, a utilização desses materiais é feita de um modo tão banal que nos esquecemos os prejuízos que eles trazem. O aumento da produção de resíduos sólidos, se dá principalmente pelo aumento da população, consumo desenfreado e não reciclagem desses materiais. (LUCHESE, 2017) A produção descontrolado e o descarte incorreto ocasionam graves problemas ambientais, devido ao elevado tempo de degradação desses polímeros sintéticos. (ROCHA, 2014)

Diante disso, pesquisas relacionadas a produção de matérias biodegradáveis a partir de fontes renováveis vem sendo amplamente desenvolvidas. (MALI, 2010) E o amido em sua ampla diversidade botânica vem sendo utilizado como matéria prima para o desenvolvimento desses materiais, por ser um composto biodegradável, de fonte renovável e apresentar baixo custo de comercialização. Os filmes biopoliméricos a partir de amido mostram-se compatíveis a polímeros de baixa densidade, apresentando potencial de ser empregado como embalagens alimentícias. (LUCHESE, 2017)

O amido é um polissacarídeo de reserva energética da planta, que pode ser encontrado nas raízes ou sementes, apresenta forma granular e certo grau de organização molecular, conferindo-lhe um caráter cristalino. Formado por dois tipos de glicose, sendo essas a amilose e a amilopectina. A amilose é um polímero linear, que constitui-se como região amorfa dos grânulos. A amilopectina é um polímero ramificado que representa a região cristalina da molécula. (MALI, 2010) Sua natureza semicristalina é uma característica que influencia quanto ao preparo dos filmes, causando aumento da solubilidade, propriedades mecânicas pobres e natureza hidrofílica. (COLIVET, 2016)

Visando modificar essas características utiliza-se de tratamentos químicos, físicos, enzimáticos, a fim de melhorar a aplicabilidade do amido na indústria. Uma forma de modificação química é o método de acetilação, a qual adiciona-se grupos de ésteres mono acetilados, modificando as propriedades físicas e químicas do amido, como: aumento da resistência, hidrofobicidade e força elástica. (COLIVET, 2016) A modificação química do amido é extremamente vantajosa quando o caráter hidrofílico é modificando, aumentando as aplicações para amido. (CLASEN, 2018)

O objetivo deste trabalho foi a modificação química do amido de mandioca para a produção de géis e filmes biodegradáveis.

MÉTODOS

Os materiais utilizados no desenvolvimentos dos filmes e géis foram: amido de mandioca (Pinduca Industria Alimentícia LTA), anidrido acético, ácido clorídrico, hexano P. A da marca Neon, acetona P. A (Impex), diisocianato de tolueno da marca Aldrich, glicerol, água destilada, agitador magnético com aquecimento, estufa, liofilizador.

A modificação química do amido de mandioca ocorreu por meio da acetilação do amido. Utilizando ácido clorídrico e anidrido acético seguindo a metodologia descrita por Heinze & Liebert (2004), com modificações.

Inicialmente pesou-se 100g de amido de mandioca, em um erlenmeyer adicionou-se 200mL de Hexano aquecido em uma chapa de aquecimento e mantido em agitação magnética, a 60°C. Após a dissolução foi acrescentado 4mL de ácido clorídrico e 12mL de anidrido acético. Posteriormente filtrou-se a solução e o precipitado foi lavado 6 vezes com água deionizada.

Para produção do gel foi utilizado a concentração de amido de 10g de amido/100g de solução filmogênica, empregando-se água destilada como solução filmogênica.

Em um béquer pesou-se os 10g de amido, sendo este 5g de amido acetilado e 5g de amido de mandioca in natura, e a água. Essa mistura foi aquecida em chapa de aquecimento até a temperatura de gelatinização e mantida sob agitação manual. Após o resfriamento a solução dor vertida em uma forma de gelo e resfriadas em congelador por 24 horas e depois descongeladas e, então liofilizados por 48 horas.

Para a elaboração dos filmes utilizou-se 10g de amido e 1g de glicerol/100g de solução de filmogênica, empregando-se a metodologia casting, descrita por Mali (2010)

Inicialmente pesou-se 10g de amido, sendo este 5g de amido acetilado e 5g de amido de mandioca in natura, 1g de glicerol e a água e foram misturados em um béquer. A mistura foi aquecida até a temperatura de gelatinização em chapa de aquecimento e mantida sob agitação manual. Em seguida a solução foi vertida em uma forma revertida de teflon e seca em estufa a 50° por 24 horas.

Foi realizado a imersão das amostras em diisocianato de tolueno (TDI) e acetona, ocorrendo a imersão das amostras de gel e filme.

Realizou-se a imersão das amostras em uma solução de TDI e acetona, mantidas submersas por 60s, alterando-se a quantidade de imersão por amostra. Posteriormente as amostras foram levadas para análise.

A hidrofobicidade da superfície será avaliada através de medidas de ângulo de contato da água com a superfície do material, pelo método da gota séssil com modificações. Para isso uma gota de água será colocada sobre a superfície, sendo determinado o ângulo de contato de uma imagem da gota projetada utilizando um retroprojektor. Será determinado o ângulo de contato do substrato inicial, e do material modificado.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

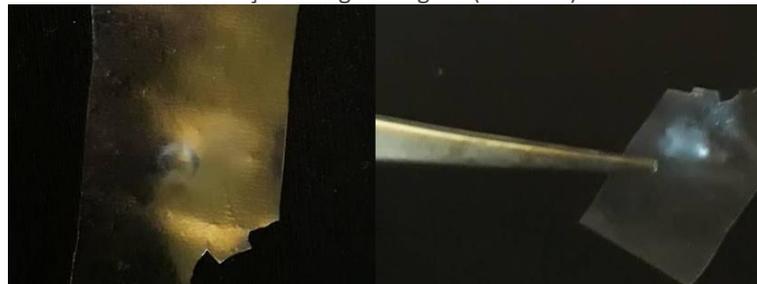
A produção de filmes a partir de amido se baseia nas propriedades físico-químicas e funcionais da amilose, para formação de géis e posterior formação de filmes. Neste trabalho foi utilizado amido de mandioca que possui 17,0% teor de amilose. (MOREIRA et al., 2013) A linearidade da amilose possibilita as moléculas se orientarem paralelamente e distantes de uma ligação de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes, formando cristalitos. São estes cristais que reduzem a afinidade do polímero em água uma vez que levam a formação de pastas opacas e filmes resistentes (WURZBURG, 1986). Neste trabalho foi possível obter filmes de amido modificado por acetilação com anidrido acético.

Sabe-se que propriedades mecânicas dos filmes de amido são dependentes de sua composição, ou seja, do teor de macromolécula, solvente, plastificante e ajustador de pH presentes, bem como do processo de obtenção do filme. Neste sentido os filmes de amido modificado foram produzidos com adição de

plastificante (glicerol) com o objetivo de reduzir a fragilidade e elasticidade dos mesmo. O teor de glicerol foi capaz de melhorar as propriedades mecânicas do material tornando-o mais flexível e também deformável (MALI et al., 2005).

Apesar de somente com a modificação por acetilação e adição de glicerol ter sido possível obter filmes menos quebradiços quando comparados ao amido os mesmos apresentaram-se altamente hidrofílicos. Sendo que após o contato com água o filme deforma com facilidade e apresenta coloração esbranquiçada (Figura 1).

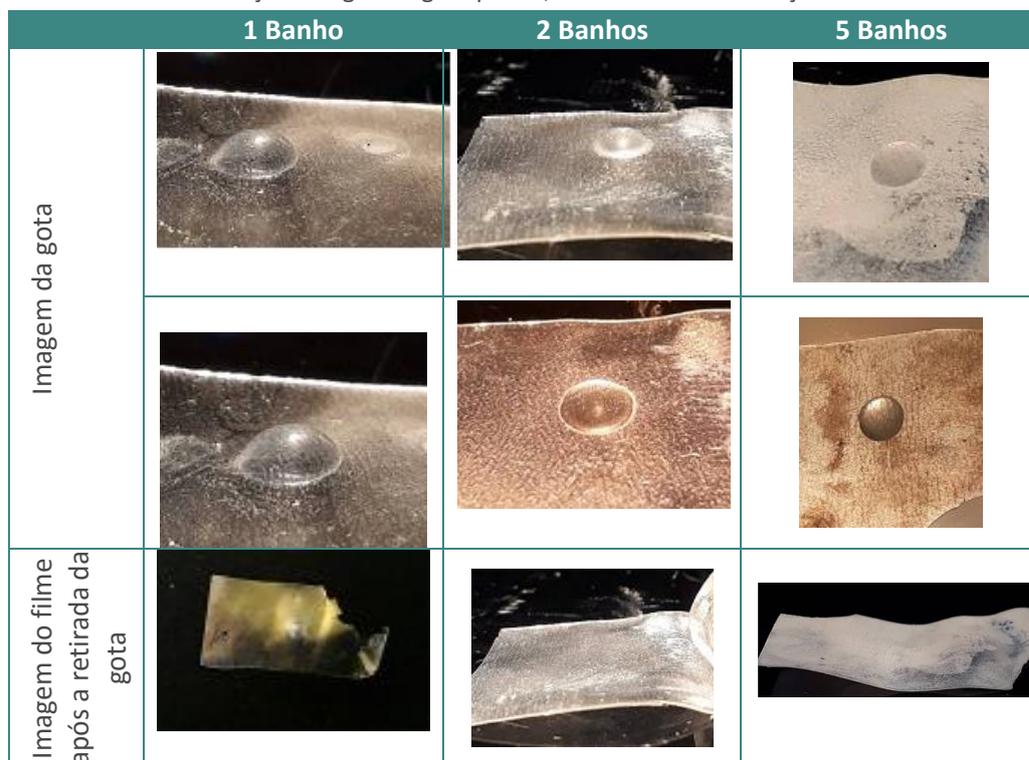
Figura 1. Detalhe do filme com a gota de água (a direita) e do filme manchado após remoção da água da gota (a esquerda)



Fonte: Autoria Própria. (2018)

Com o objetivo de reduzir a afinidade dos filmes de amido com água optou-se por reagir a superfície destes materiais com TDI. Além disso, como as propriedades do material são dependentes do processo de obtenção (ZACARIAS et al, 2007, SILVA et al., 2011) neste trabalho observou-se que após o tratamento da superfície dos os filmes de modificados os mesmo apresentaram maior fragilidade entretanto menor molhabilidade conforme pode ser observado na figura 2. Além disso, pode ser observado que com o aumento do número de banhos para 3 e 5 a superfície não fica manchada após o contato com a água o que pode ser associado ao fato de a superfície modificada com TDI passar a apresentar propriedade hidrofóbica e com isto não interagem com a água com facilidade quando comparado a superfície modificada apenas por 1 banho de imersão em solução de TDI.

Figura2 - Detalhe das imagens obtidas dos filmes com a gota de água e do filme após remoção da água da gota para 1, 3 e 5 banhos em solução de TDI.



Fonte: Autoria Própria. (2018)

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma vez que plásticos biodegradáveis quando descartados no solo entram em contato com diversos tipos de microrganismos e se degradam rapidamente o estudo de mecanismos capazes de obter materiais plásticos biodegradáveis é de fundamental importância sócio-ambiental. A diferença entre os materiais biodegradáveis em relação aos que têm origem no petróleo está no tempo de degradação. A diferença é grande: vai de meses (6 a 12 meses) contra 40 a 50 anos ou até 200 anos no caso dos polímeros sintéticos, tais como o politereftalato de etileno (PET) e o poliestireno expandido (isopor) (Coutinho et al., 2004).

Diante disso, qualquer alternativa voltada a redução de resíduos plásticos derivados do petróleo vem recebendo atenção especial dos pesquisadores, em que podemos destacar o amido um polímero de fonte renovável, extraídos de plantas e que portanto apresenta alta disponibilidade e renovabilidade.

Além disso, vale ressaltar que embalagens produzidas a partir de materiais bioativos como amido modificado são denominadas embalagens ativas. Enquanto a embalagem comum aumenta a segurança do alimento através da formação de barreira a contaminações e prevenção de migração de seus componentes para o alimento, as embalagens ativas possuem funções adicionais, como a absorção de compostos, neste caso da umidade, o que ajuda a preservar o alimento, aumentando sua vida de prateleira (AZEREDO et al., 2000 e 2012).

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a UTFPR pelo apoio financeiro, de instalações e equipamentos, para a realização da pesquisa. A minha orientadora pelo auxílio no trabalho e principalmente pelo o conhecimento adquirido durante essa pesquisa. Aos colegas do grupo de pesquisa, que em conjunto trabalhamos e obtivemos grandes resultados. E a PROREC pela bolsa ofertada, a e as experiências vividas e conhecimentos adquiridos durante o andamento do projeto.

REFERÊNCIAS

BANDEIRA, E. I. Desenvolvimento e caracterização de micropartículas de amido reticuladas com agente fosfatado e avaliação da adsorção do azul de metileno. 2016 Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

BERGEL. B. F. Espumas de amido termoplástico com recobrimentos de quitosana e poliácido láctico. 2017. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Departamento de Materiais, 2017.

CLASEN, S.H., MULLER, C.MO., PARIZE, A.L.,PIRES, A.T.N. Synthesis and characterization of cassava starch with maleic acid derivatives by etherification reaction. Carbohydrate Polymers. V. 180, p.348-353, 2018. Disponível:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171731161X?via%3Dihub>> Acesso em: 23 ago. 2018

COLIVET, J., CARVALHO, R.A., Hydrophilicity and physicochemical properties of chemically modified cassava starch films. Ind.CropsProd.2016. Disponível: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.018>> Acessado em: 23 ago. 2018

HEINZE, T.; LIEBERT, T. Chemical characteristics of cellulose acetate. Macromol. Symp., v. 208, p. 167-237, 2004. Disponível : <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/masy.200450408>>. Acesso em: 27 ago. 2018

LUCHESE, C.L. et al. Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. Industrial Crops & Products. V.109, p. 619–626, 2017. Disponível: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669017306180?via%3Dihub>> Acesso em: 23 ago. 2018

MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Mechanical and thermal properties of yam starch films. Food Hydrocolloids, Oxford, v. 19, n. 1, 2005.

MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., YAMASHITA, F. Starch films: production, properties and potential of utilization Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010 Disponível: <<http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semagrarias/article/view/4898>> acesso em: 23 ago. 2018

MOREIRA, G. L. P.; VIANA, A. E. S.; ANDRADE, A. C. B.; CARDOSO, A. D.; SANTOS, V. da S.; LOPES, S. C. Teores de amilose e amilopectina em genótipos de mandioca (Manihot esculenta Crantz). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MANDIOCA, 15., 2013, Salvador. Inovação e sustentabilidade: da raiz ao amido: trabalhos apresentados. Salvador: CBM: Embrapa, 2013 Disponível: <<http://www.bdpa.cnptia.embrapa.br/consulta/busca?b=ad&id=977446&biblioteca=vazio&busca=977446&qFacets=977446&sort=&paginaAtual=1>> acesso em: 29 ago 2018

ROCHA, G. O. et al. Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. Polímeros, São Carlos, v. 24, n. 5, p. 587-595, 2014. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282014000500011&lng=pt&nrm=iso>. acesso em 23 ago. 2018

SILVA, J. F. da.; BORNHAUSEN, K. DOMICIANO, M. G.; GON, R. L. R.; GONÇALVES, O. H.; SILVA, R. da. Estudo da capacidade de hidratação de solo por hidrogéis. In: Simpósio de Tecnologia e Engenharia de Alimentos da UTFPR,III, Campo Mourão, 2011.

WURZBURG, O. B. Cross – linking starches. In: WURZBURG, O. B. Modified starches: properties and uses. Boca Raton: CRC Press, 1986.

ZACARIAS, F. M.; SILVA, D. B.; ZOLIN, L. G.; FERRAREZI, J. G.; DRAGUNSKI, D. C.; FERRAREZI, A. D. M.; FERREIRA, J.; GIROTTO, E. M. Obtenção de filmes poliméricos a partir de amido e lignina. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007.

COUTINHO, B. C.; MIRANDA, G. B.; SAMPAIO, G.R.; DE SOUZA, L. B. S.; SANTANA, W. J.; COUTINHO, H. D. M. A importância e as vantagens do polihidroxibutirato (plástico biodegradável). Holos, 2004.

AZEREDO, H. M. C.; FARIA, J. A. F.; AZEREDO, A. M. C. Embalagens ativas para alimentos Ciencia e Tecnologia de alimentos. v.20, n.3, 2000.