



Modificação enzimática do amido de mandioca para desenvolvimento de filmes biodegradáveis

RESUMO

Wellington Pintor Menotti
menotti@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Amanda Ellen Arenhart
amanda_arenhart@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Alessandra Machado Baron
alessandrab@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Milena Martins Andrade
milenaandrade@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Patrícia Salomão Garcia
patriciagarcia@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

OBJETIVO: Modificar o amido de mandioca utilizando lipase de *Burkholderia cepacia* como catalisador da esterificação com ácido oleico e aplicar o amido modificado no desenvolvimento de filmes biodegradáveis com álcool polivinílico (PVA). **MÉTODOS:** A modificação do amido teve como base a metodologia de Xu et al. (2012) com adaptações. O amido modificado foi caracterizado por determinação do grau de substituição (GS) a partir dos resultados da análise de Lowry-Tinsley (1976) e Análise Termogravimétrica (TGA). Amido:PVA (60:40) foram os polímeros empregado para produção de filmes por *casting* (95°C, 2h – solução filmogênica; 40°C, 16h em estufa com circulação de ar – evaporação do solvente, secagem dos filmes). Glicerol foi utilizado como plastificante (25% em relação ao amido). Foram produzidas duas formulações: St-Nat, a partir de amido nativo e St-Lip a partir do amido modificado por ação da lipase. Os filmes foram caracterizados quanto às propriedades mecânicas (resistência à tração e alongamento na ruptura) e testes de permeabilidade em vapor d'água (PVA). **RESULTADOS:** O GS do amido modificado foi de 0,04%, e por isso não foi possível observar diferenças no perfil das curvas de TGA. A temperatura de degradação tanto do amido modificado quanto do nativo foi de 350°C. No entanto, o filme produzido com amido modificado apresentou valores de alongamento na ruptura e permeabilidade ao vapor de água significativamente maiores que o filme controle (amido nativo). **CONCLUSÕES:** A proporção de amido e agentes de esterificação (ácido oleico e lipase) precisam ser ajustadas para produzir amido com maior grau de substituição, gerando uma modificação perceptível pela TGA. Novos estudos estão sendo direcionados, pois apesar de a modificação ter sido aparentemente pequena, os filmes produzidos com amido modificado apresentaram algumas de suas propriedades melhoradas.

PALAVRAS-CHAVE: Amido de mandioca. Esterificação. Lipase.

INTRODUÇÃO

Os filmes biodegradáveis à base de amido vêm ganhando espaço (GARCIA et al., 2011), por se tratar de um material de baixo custo e grande abundância. No entanto, filmes confeccionados exclusivamente com amido são frágeis e quebradiços, sendo assim formuladas blends de polímeros sintéticos e naturais, melhorando as propriedades finais dos filmes (FARIA, VERCELHEZE, MALI, 2012; SUEIRO et al., 2016; VINHAS et al., 2007).

Outra alternativa é a prévia modificação do amido para produção dos filmes. Tais modificações podem ser químicas, físicas, enzimáticas, ou uma combinação destas (VINHAS et al., 2007; HENRIQUE, CEREDA, SAMENTO, 2008). Lipases são enzimas que catalisam uma ampla gama de reações, incluindo reações de esterificação. O objetivo desse trabalho foi promover a modificação enzimática do amido de mandioca via reações de esterificação com ácido oleico empregando lipase de *Burkholderia cepacia* como catalisador. O amido modificado foi empregado para a produção de filmes biodegradáveis com PVA, plastificados com glicerol.

METODOLOGIA

MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO

A modificação do amido por meio de reações de esterificação foi conduzida a partir da metodologia proposta por Xu et al. (2012) com algumas adaptações. À um béquer contendo 10g de amido de mandioca, foram adicionados 8 mL de água destilada e 0,1 mL (0,3 mmol) de ácido oleico. A solução foi homogeneizada e levada ao ultrassom (Sanders Medical-Soni Clean 2PS) a 40°C por 30 minutos. Em seguida, a enzima (1,0 g; Atividade da Lipase = 2,7 U mg⁻¹ - Atividade dosada pelo método do pNPP (palmitato de p-nitrofenila) aquoso (WINKLER, U.K.; STUCKMANN, 1979) foi adicionada à solução, e o sistema foi novamente submetido ao ultrassom a 40°C por mais 1 hora. A enzima, imobilizada em Accurel® foi retirada e adicionou-se 7 mL de hexano ao amido, que foi agitado e centrifugado por 5 minutos, para a remoção do ácido que não reagiu. Ao término da centrifugação, o sobrenadante foi separado e repetiu-se o procedimento de extração de ácido oleico não reagente por mais duas vezes. Por fim, o amido foi levado a estuda a 45°C por 24h. Da fração orgânica (hexano) retirou-se 200µL para determinar a quantidade de ácido oleico residual pelo método de Lowry-Tinsley (1976). O grau de substituição do amido modificado foi adaptado do trabalho de Zhang et al. (2009). A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada no equipamento da marca Shimadzu modelo TGA-50, para avaliar as propriedades térmicas e possíveis modificações no amido de mandioca. As amostras foram aquecidas de 20 a 600°C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio (razão de fluxo – 50mL min⁻¹). A estabilidade térmica dos amidos foi avaliada com base nas curvas de TG.

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

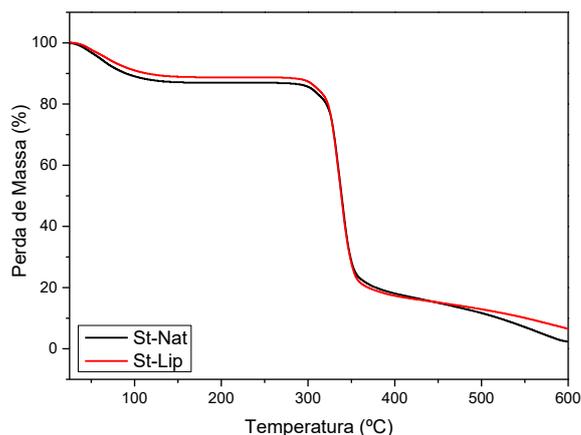
Segundo a metodologia de *casting*, alíquotas de 90g da solução polimérica foram transferidas para placas de polipropileno (D=150mm) e levadas a uma estufa de circulação de ar, a 40°C por 16 horas, para gelificação incipiente e

formação de um filme por evaporação. Foram produzidas duas formulações, uma a partir de amido nativo (St-Nat) e outra a partir de amido modificado (St-Lip). A proporção de amido:PVA foi de 60:40 para as duas formulações. Em ambas, o plastificante empregado foi o glicerol (25% em relação ao amido). Testes de tração foram realizados segundo método da ASTM D882-02 (2002), utilizando-se um texturômetro modelo TA.TX2 plus (Stable Micro Systems, Inglaterra) de acordo com a metodologia proposta em GARCIA et al. (2014). As propriedades avaliadas foram resistência à tração (σ - MPa) e alongamento na ruptura (ϵ - %). A permeabilidade ao vapor d'água (PVA) foi determinada segundo o método da ASTM E-96-(00) (2000), com algumas modificações conforme descrito por GARCIA et al. (2014).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O grau de substituição (GS) do amido modificado foi de 0,04%. Este baixo valor de GS poderia justificar o porquê de a análise do TGA (Figura 1) não apresentar diferenças significativas quanto à perda de massa entre os amidos nativo (St-Nat) e modificado (St-Lip), uma vez que a temperatura de degradação em ambas foi próxima de 350 °C.

Figura 1 – Análise termogravimétrica do amido nativo e modificado.



Fonte: Autoria própria (2017).

A possível presença de ácido oleico residual livre pode ter contribuído para a ação plastificante do glicerol, o que pode justificar o aumento no alongamento na ruptura observado para o filme St-Lip, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades dos filmes.

Filme	σ (MPa)	ϵ (%)	PVA $\times 10^{-11}$ (g (s m Pa) ⁻¹)
St-Nat	7,59 \pm 1,21 ^a	8,09 \pm 1,78 ^b	3,19 \pm 0,261 ^b
St-Lip	6,73 \pm 0,44 ^a	26,02 \pm 1,59 ^a	17,46 \pm 0,170 ^a

Fonte: Autoria própria (2017).

Notas:

a,b Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ao nível de 5% de significância pelo Teste Tukey ($p \leq 0,05$).

A possível interação, via ligações de hidrogênio, entre o terminal carboxílico do ácido e as hidroxilas do amido, pode ter ocasionado um aumento no

afastamento estérico das cadeias de amilose e amilopectina, criando canais difusionais para moléculas de vapor de água, e tal fato poderia justificar o aumento no valor da permeabilidade por vapor d'água para o filme St-Lip, como também a formação de filmes mais flexíveis pela possível atuação como plastificante interno.

CONCLUSÃO

Novos estudos estão sendo realizados a fim de adaptar uma metodologia capaz de promover a modificação do amido de mandioca via reações de esterificação com ácido oleico tendo lipase de *Burkholderia cepacia* LTBE11 como catalisador, fornecendo maiores valores de grau de substituição. Apesar de pequena, a modificação promovida foi capaz de melhorar algumas das propriedades de filmes de amido-PVA plastificados com glicerol.

Enzymatic modification of cassava starch to development of biodegradable films

ABSTRACT

OBJECTIVE: To modify cassava starch using lipase of *Burkholderia cepacia* as a catalyst for the esterification with oleic acid and to apply the modified starch in the development of biodegradable films with polyvinyl alcohol. **METHODS:** The starch modification was based on the methodology of Xu et al. (2012) with adaptations. The modified starch was characterized by determination of the degree of substitution (DS) from the results of the analysis of Lowry-Tinsley (1976) and Thermogravimetric Analysis (TGA). Starch: PVA (70:30) were the polymers used for the production of films by casting (95°C, 2h - filmogenic solution; 40°C, 16h in oven with air circulation - solvent evaporation, drying of films). Glycerol was used as plasticizer (25% in relation to starch). Two formulations were produced: St-Nat, from native starch and St-Lip from the modified starch by the action of lipase. The films were characterized for mechanical properties (tensile strength and elongation at break) and water vapor permeability (WVP) tests. **RESULTS:** The GS of the modified starch was 0.04%, and therefore it was not possible to observe differences in the profile of the TGA curves. The degradation temperature of both the modified and the native starch was 350 °C. However, the film produced with modified starch presented values of elongation at break and water vapor permeability significantly higher than the control film (native starch). **CONCLUSIONS:** The proportion of starch and esterification agents (oleic acid and lipase) need to be adjusted to produce starch with a higher degree of substitution, generating a change perceptible by TGA. New studies are being directed, because although the modification of the starch was apparently small, the films produced with modified starch presented some of their properties improved.

KEYWORDS: Starch. Esterification. Lipase.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UTFPR – Apucarana e a Universidade Estadual de Londrina, especialmente ao grupo de pesquisa em materiais biodegradáveis (POLIBIOTEC).

REFERÊNCIAS

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting – D-882-02. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 2002.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for water transmission of material – E-96-00. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 2000.

FARIA, Fernando de Oliveira; VERCELHEZE, Ana Elisa Stefani; MALI, Suzana. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, [s.l.], v. 35, n. 3, p.487-492, 2012.

GARCIA, Patrícia Salomão et al. Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Química Nova**, [s.l.], v. 34, n. 9, p.1507-1510, set. 2011.

GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; SHIRAI, M. A.; LAZARETTI, M. M.; YAMASHITA, F.; MULLER, C. M. O.; MALI, S.. Improving action citric acid as compatibilizer in starch/polyester blow n films. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 305-312, 2014.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, P.; PASCOLI, M.; SARMENTO, B. S. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas-SP, v. 28, n. 1, jan./mar., 2008.

LOWRY, R.R.; TINSLEY, J.I. Rapid calorimetric determination off free fatty acids. **J. Am. Oil Chem. Society**, v. 53, p. 470-472, 1976.

SUEIRO, Ana Claudia et al. BIODEGRADABLE FILMS OF CASSAVA STARCH, PULLULAN AND BACTERIAL CELLULOSE. **Química Nova**, [s.l.], p.1059-1064, 2016.
VINHAS, Glória Maria et al. Evaluation of the types of starch for preparation of LDPE/starch blends. **Brazilian Archives Of Biology And Technology**, [s.l.], v. 50, n. 3, p.361-370, maio 2007.

WINKLER, U.K.; STUCKMANN, M. Glycogen, Hyaluronate, and some other polysaccharides greatly enhance the formation of exolipase by *Serratia marcescens*. **J. Bacteriol.**, v. 138, n. 3, pag. 663-670, 1979.

XU, Juan et al. Lipase-coupling esterification of starch with octenyl succinic anhydride. **Carbohydrate Polymers**. [s.l], p. 2137-2144. out. 2011.

ZHANG, L.; XIE, W.; ZHAO, X.; LIU, Y.; GAO, W. Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yellow ginger starch acetates with different degrees of substitution. **Thermochimica Acta**, 2009.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

MENOTTI, W. P. et al. Modificação enzimática do amido de mandioca para desenvolvimento de filmes biodegradáveis. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Wellington Pintor Menotti
Rua Marcílio Dias, 635, Apucarana, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

