

Influência de plastificantes em filmes de amido de mandioca termoplástico

Influence of plasticizers on thermoplastic cassava starch films

RESUMO

Thalia Aparecida Correia Vaz
thaliavaz@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica
Federal do Paraná, Campo
Mourão, Paraná, Brasil

Mirela Vanin dos Santos Lima
mirelavanin@gmail.com
Universidade Tecnológica
Federal do Paraná, Campo
Mourão, Paraná, Brasil

Nos últimos anos houve um crescente aumento em pesquisas e desenvolvimento de materiais termoplásticos compostos por polímeros biodegradáveis, tais como o amido. Dentro deste contexto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a influência dos plastificantes, glicerol, ácido oleico e ácido láurico, na obtenção de filmes biodegradáveis de amido de mandioca pela técnica casting film. Sendo os plastificantes importantes para minimizar o fenômeno de retrogradação no processo de obtenção de filmes de amido termoplástico (TPS). Após a obtenção das soluções filmogênicas estas foram aplicadas em formas de silicone e submetidas a secagem, onde as moléculas se reorganizam, formando assim uma matriz contínua dando origem aos filmes de amido de mandioca termoplástico. Após a análise visual dos filmes obtidos concluiu-se que a técnica casting film é simples e rápida e permitiu a obtenção dos filmes.

PALAVRAS-CHAVE: Materiais biodegradáveis. Casting film. Plastificante.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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



ABSTRACT

In recent years there has been an increase in research and development of thermoplastic materials of biodegradable polymers, such as starch. In this way, the present work aimed to evaluate the influence of plasticizers, glycerol, oleic acid, and lauric acid, in obtaining biodegradable films of cassava starch using the casting film technique. Since plasticizers are important to minimize the phenomenon of retrogradation in the process of obtaining thermoplastic starch (TPS) films. After obtaining the film-forming solutions, these were applied in silicone trays and dried, thereafter the molecules were reorganized, forming a continuous matrix becoming in a thermoplastic cassava starch film. After the visual analysis of the films obtained, it concluded that the casting film technique is simple and quick to obtain films, one observed that the type of plasticizer influences the film characteristics.

KEYWORDS: Biodegradable material. Casting film. Plasticizer.



INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, houve um crescente aumento em pesquisas e desenvolvimento de materiais de embalagem biodegradáveis no sentido de diminuir o acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente. A biodegradação é um processo natural e complexo onde compostos orgânicos, pelo intermédio de mecanismos bioquímicos, são convertidos em compostos mineralizados simples e, então, redistribuídos no meio ambiente, através do ciclo elementar (CASTANHO, 2020). A partir da década de 1990, aumentou o interesse no desenvolvimento de materiais termoplásticos compostos essencialmente por polímeros biodegradáveis, tais como o amido (SOUZA; ANDRADE, 2000; MALI; GROSMANN, 2003; MALI et al., 2002) por ser uma matéria-prima abundante e apresentar filmes resistentes.

Segundo o levantamento anual realizado pelos técnicos do Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada – CEPEA/E SALQ, a produção brasileira de fécula de mandioca foi de 410.890 toneladas em 2019 contra 616.000 toneladas em 2018. Este levantamento também confirma a grande concentração das indústrias de fécula no Estado do Paraná, que conta com 42 unidades de um universo de 71 existentes no País.

De acordo com o documento “Prognóstico Mandioca – Novembro de 2019” publicado pelo Departamento de Economia Rural (DERAL) da Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento (SEAB), o Estado do Paraná, lidera na produção brasileira de fécula, cuja participação média é da ordem de 65% e nas safras maiores atinge até 70%. A mandioca é cultivada em todos os municípios do Paraná, porém a maior concentração ocorre nos Núcleos Regionais de Umuarama (36%), Paranavaí (27%), Campo Mourão (9%) e Toledo (6%). Nestas regiões predominam as variedades destinadas à transformação industrial, fécula ou farinha, sendo favorável para a produção de amido termoplástico (TPS).

O amido pode ser obtido de diversas fontes vegetais, como cereais, raízes, tubérculos, bem como, frutas e legumes. O amido é o polissacarídeo de reserva dos vegetais e está armazenado sob a forma de grânulos, que apresentam certo grau de organização molecular, o que confere aos mesmos um caráter parcialmente cristalino, ou semicristalino, com graus de cristalinidade que variam de 20 a 45% (TAIATELE, 2020). Formado por dois tipos de polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina, com estruturas e funcionalidade diferentes. A amilose é um polímero linear composto por unidades de D-glicose, ligadas por ligações α -(1 \rightarrow 4). A amilopectina é um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose ligadas através de ligações α -(1 \rightarrow 4) e ramificações em α -(1 \rightarrow 6) (TAIATELE, 2020).

As partes lineares das moléculas de amilopectina formam estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila, dando origem às regiões cristalinas dos grânulos. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina (SOUZA; ANDRADE, 2000). De acordo com Romeira (2019), a aplicação do amido na produção de filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e filmes. Devido à sua linearidade em soluções, essas moléculas tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes.

O resultado é a redução da afinidade do polímero pela água, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes.

Para a obtenção de um material termoplástico a base de amido, sua estrutura granular semicristalina precisa ser destruída para dar origem a uma matriz polimérica, homogênea e essencialmente amorfa (ROMEIRA, 2019). O fenômeno que possibilita a destruição da organização dos grânulos de amido é a gelatinização. Esse fenômeno transforma o amido granular em uma pasta viscoelástica, que acontece na presença de excesso de água e leva à destruição da cristalinidade e da ordem molecular do grânulo através do rompimento das ligações de hidrogênio (MALI et al., 2010).

Logo após o processo de gelatinização, as moléculas de amido tendem a se reorientar através de ligações de hidrogênio, favorecendo a formação de uma estrutura mais ordenada, novamente cristalina; a este conjunto de alterações dá-se o nome de retrogradação ou recristalização (ALMEIDA, 2020). A retrogradação é um termo usado para descrever as transformações que ocorrem durante o resfriamento ou envelhecimento dos filmes, tornando-os mais rígidos e quebradiços. Em outras palavras, consiste na conversão do amido do estado amorfo (gelatinizado) para o estado cristalino. A tendência à retrogradação dos filmes de amido depende da concentração, massa molar, da amilose, temperatura de armazenamento e da presença de outros agentes químicos na dispersão (MALI et al., 2010).

Mali et al (2010), apontam que o teor de plastificante empregado nos filmes de amido, podem causar efeitos em suas propriedades funcionais, dependendo não só da concentração, mas também do tipo de plastificante empregado. Os plastificantes mais utilizados em filmes a base de amido são os polióis, como: glicerol e sorbitol, e para reduzir o caráter hidrofílico dos filmes, os ácidos graxos também podem agir como plastificantes.

Os plastificantes reduzem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias dos polímeros, com diminuição de possíveis descontinuidades e zonas quebradiças, resultando assim em materiais com menores temperaturas de transição vítrea (MALI et al., 2010). Em função do processo de retrogradação, para obter o amido termoplástico (TPS) é necessário o uso de plastificantes que tem por função minimizar ou impedir a retrogradação. Segundo Avérou e Bouquillon (2005), para melhorar as propriedades do amido termoplástico, uma solução é utilizá-lo em combinação com outros polímeros. Estudos como: Fernandes, et al. (2011), filmes de zeína com adição de ácido oléico obtiveram filmes flexíveis e transparentes, com propriedades que permitem seu uso como cobertura de alimentos in natura; BATISTA, et al. (2005), estudaram o efeito da adição dos ácidos graxos: láurico, palmítico e esteárico em filmes à base de pectina e obtiveram resultados satisfatório.

Contudo a formação de uma solução filmogênica é obtida após a solubilização do amido em água, que em seguida é aplicada sobre um suporte e seca para evaporação do solvente, técnica está chamada de Casting. Esta técnica se dá após a gelatinização térmica dos grânulos de amido em excesso de água, onde a amilose e amilopectina se dispersam na solução aquosa e durante a

secagem, as moléculas se reorganizam, formando assim uma matriz contínua que dá origem aos filmes de amido (FORNACIARI, 2020).

Diante disto, o objetivo do presente trabalho foi estudar a influência dos plastificantes, glicerol, ácido oléico e ácido láurico, na obtenção de filmes termoplásticos de amido de mandioca, por meio da técnica casting film.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais empregados para a preparação dos filmes foram: fécula de mandioca (Amafil Alimentos S.A.), adquirido na rede de supermercados da região (Campo Mourão- PR, Brasil); glicerol (Glicerina PA-Dinâmica); ácido oléico (Synth); o ácido láurico (Vetec) disponíveis no laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão.

Os filmes de amido termoplástico (TPS) foram preparados pela técnica casting film. Para este estudo foram preparadas 4 formulações, com diferentes plastificantes: glicerol (G), ácido oléico (O) e ácido láurico (L); como pode ser observado na Tabela 1. Para o preparo das formulações foi utilizada uma concentração de 3,7% m/v de componentes totais na solução aquosa.

Tabela 1 – Formulações: concentração de cada componente m/v, em relação à quantidade total dos componentes empregados em cada formulação.

Formulações	Amido	Glicerol	Ácido Láurico	Ácido Oléico
TPSG	70%	30%	0	0
TPSGO	70%	25%	0	5%
TPSGL	70%	25%	5%	0
TPSGLO	70%	20%	5%	5%

Fonte: Autoria própria (2020).

Para preparar a solução filmogênica o amido foi adicionado à água e colocado em agitador magnético (Global Equipamentos-GT-AMB 20 L), para total dispersão, então a mistura foi aquecida até 85 °C e mantida por 20 min, até ocorrer a total gelatinização do amido. Em seguida acrescentou-se o plastificante, pré-solubilizado em água, mantendo o sistema a 85 °C por mais 10 min. Após este período o sistema foi resfriado para 60 °C em banho com água fria e o glicerol foi adicionado, então a solução foi mantida por 5 min sob agitação para homogeneização.

A solução filmogênica obtida foi vertida em formas de silicone e submetida à secagem em estufa com circulação de ar (Solab- SL-102) a 50 °C por 24 h. Em seguida as formas com os filmes foram armazenadas em dessecadores durante 3 dias, para a posterior retirada dos filmes e caracterização.

A caracterização dos filmes não foi realizada, devido à suspensão das atividades letivas, para prevenções necessárias no combate ao COVID-19. Apenas observações visuais e de manuseio do filme foram realizadas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Devido ao estado de Pandemia do Corona Vírus COVID-19, houve a suspensão das atividades letivas para prevenções necessárias no combate ao vírus. Portanto, as amostras não puderam ser caracterizadas por testes mecânicos, térmicos e microscópicos, conforme cronograma de trabalho estabelecido no início deste trabalho. Os resultados aqui apresentados são oriundos de observações visuais, olfato e manuseio dos filmes e materiais utilizados.

Os filmes TPSGO e TPSGL apresentaram dificuldade para serem removidos das formas sem rasgar, e após ser retirados ficaram melados para o manuseio. Os filmes TPSG e TPSGLO se mostraram menos quebradiços e mais resistentes à quebra ao serem manuseados.

O plastificante quando adicionado tem por função permear entre as moléculas do amido agindo como um agente lubrificante, facilitando assim, a mobilidade das moléculas proporcionando flexibilidade ao material, e pode diminuir a cristalização das moléculas, retrogradação no caso do amido. Porém, para os filmes que apresentaram uma superfície melada, ou seja, mais oleosa pode-se sugerir que durante o processo de secagem, a água eliminada do filme pode ter auxiliado na liberação, ou saída, dos ácidos graxos, que são solúveis em água, da interface entre moléculas do amido, como resultado estes componentes ficaram na superfície do material proporcionando o aspecto, superfície “melada”.

Os aspectos visuais dos filmes foram influenciados pelo tipo de plastificante adicionado. O filme TPSG se mostrou contínuo, sem fraturas ou ruptura, quando comparado ao filme TPSGO que se apresentou quebradiço nas bordas. O filme TPSGL apresentou partículas de ácido láurico em sua superfície sugerindo que o ácido láurico não foi completamente solubilizado na solução filmogênica; e o filme TPSGLO apresentou mais bolhas que os demais, e odor oriundo de ácido láurico, foi possível observar ainda que este filme encolheu, ficando menor que os demais, durante a etapa de secagem, o que resultou em um filme não uniforme.

Neste trabalho, aparentemente, observou-se que quando apenas o glicerol foi utilizado, o filme ficou mais resistente, mas pouco flexível. Quando o glicerol foi combinado com outros plastificantes (ácido oléico ou ácido láurico), os filmes ficaram mais flexíveis, mas com pouca resistência. Porém, quando os três plastificantes, glicerol, ácido oléico e ácido láurico, foram utilizados juntos os filmes apresentaram aparentemente maior resistência que os demais.

CONCLUSÕES

Após a realização deste trabalho foi possível concluir que a obtenção de filmes pela técnica casting film é rápida e fácil para o estudo de novos materiais em escala laboratorial; que o tipo de plastificante influencia nas características do material empregado, e que é possível substituir parcialmente a quantidade de glicerol por outros plastificantes para a obtenção de amido termoplástico.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, V. S. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de milho regular e ceroso reforçados com nanocelulose de eucalipto**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2020.

ALVES, L. R. A. Mandioca. **CEPEA**, São Paulo. 2020. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/mandioca.aspx>. Acesso em: 10 ago. 2020.

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**. Washington, v. 56, p. 111-122, 2004.

BATISTA, A. J.; TANADA-PALMU, S. P.; GROSSO, F. R. C. Efeito da adição de ácidos graxos em filme à base de pectina. **SciELO**. São Paulo, v. 25, n. 4, 2005.

CASTANHO, M. N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes poliméricos de amido de milho com incorporação de fibras de bagaço de cevada**. 2020. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020.

DERAL. Prognóstico Mandioca Novembro/2019. **SEAB**, Paraná. 2019. Disponível em: http://www.agricultura.pr.gov.br/sites/default/arquivos_restritos/files/documento/2019-09/mandioca_2019_v1.pdf. Acesso em: 10 ago. 2020.

FERNANDES, P. C.; CORRÊA, A. T.; FILHO, B. R. Preparação de filmes de zeína com adição de nanofibras de celulose. **Embrapa**. São Carlos, p. 68, 2011.

FORNACIARI, B.; BERNARDINO, B. L.; GÓES, M. M.; CARVALHO, G. M. Filmes de amido reticulado: Estudo da incorporação e liberação de sulfato de condroitina. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 6, n. 7, jul. 2020. Disponível em: <https://www.brazilianjournals.com/index.php/BRJD/article/view/13911>. Acesso em: 01 set. 2020.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Effects of yam starch Films on storability and quality of fresh strawberries (*Fragaria ananassa*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Washington, p.7011-7055, 2003.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**. Barking, v. 50, n. 2, p. 379-386, 2002.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização, **Semina: Ciências Agrárias**, Universidade Estadual de Londrina, Paraná, v. 31, n. 1, p.137-155, 2010.

ROMEIRA, K. M. **Desenvolvimento e caracterização de bioplástico obtido a partir do amido residual proveniente da industrialização de batata frita**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos)- Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Araraquara, 2019.

SOUZA, R. C. R; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho: polímeros. **Ciência e Tecnologia**. São Paulo, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

TAIATELE, J. I. Avaliação da biodegradabilidade de espuma de amido/glicerol e de filme de poli(butileno adipato-co-tereftalato)/amido em testes respirométricos. **Brazilian Journal of Food Technology**. 2020, vol.23, e2018248. Apr. 22, 2020.