

## Síntese de filmes híbridos de amido com APTES e TEOS.

KARINA OLIVEIRA LIMA<sup>1</sup>; ROSANA COLUSSI<sup>2</sup>, LARA M. P. MONTENEGRO<sup>2</sup>;  
ALVARO R. G. DIAS<sup>2</sup>; DANIELA BIANCHINI<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas- UFPel – karinah\_ol@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas- UFPel – rosana\_colussi@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas- UFPel – mp\_lara@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas- UFPel – argd@zipmail.com.br

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas- UFPel – danielabianchini.ufpel@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

A busca de novos biomateriais para embalagens e revestimentos se tornou de grande interesse, em virtude da potencialidade para aumentar a vida útil de muitos produtos, além de melhorar a qualidade de revestimentos ou até mesmo reduzir os resíduos de embalagens plásticas. (ASSIS, et al., 2012). Com isso, tem sido amplamente explorada a síntese de filmes híbridos, utilizando o método sol-gel, o qual possibilita a combinação de componentes orgânicos e inorgânicos a fim de melhorar as suas propriedades (MAHMOOD et al., 2013). Logo, dando origem a novos materiais com propriedades potencializadas pelo sinergismo entre os componentes, com a finalidade de ampliar a gama de aplicações do mesmo (BECHI, 2009).

Nesse contexto, o amido tem sido amplamente estudado para obtenção de filmes em virtude da sua alta disponibilidade, baixo custo, boa biodegradabilidade, bem como pela capacidade de formar filmes flexíveis, incolores e transparentes (CANO et al., 2014). O amido é um polissacarídeo encontrado nos cereais, leguminosas e tubérculos, formado por moléculas de amilose - polímero linear formado por unidades de glicose ligadas por  $\alpha$ -(1,4) presente nas regiões amorfas- e amilopectina - polímero ramificado formado por unidades de glicose com ramificações em  $\alpha$ -(1,6) dispostas nas regiões cristalinas (CHUNG e LIU, 2009).

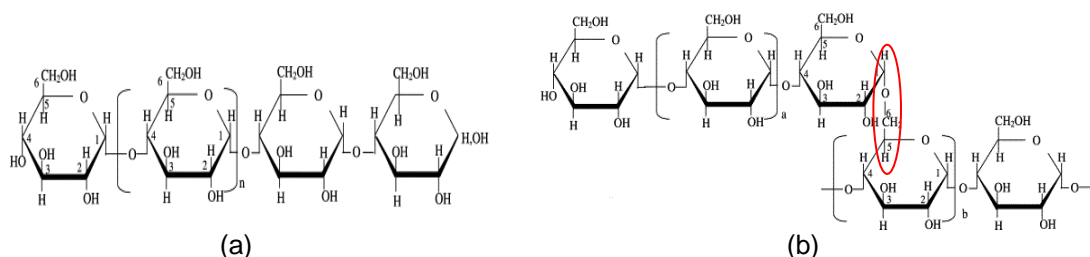


Figura 1. Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b) (Fonte: Adaptado de TESTER et al., 2004)

Por outro lado, os amidos têm uso e aplicação limitados nos filmes, devido à natureza hidrofílica, que possibilita permeabilidade de água, além de baixa resistência térmica e mecânica. Assim, uma maneira de solucionar essas limitações é a alteração dessas características através da modificação da estrutura do amido, por exemplo, pela oxidação de grupos hidroxilas presentes na molécula de amido a grupos carbonilas e posteriormente, a carboxilas, ocorrendo principalmente nas posições C2, C3 e C6 na amilose (regiões amorfas) (WANG e WANG, 2003) e ainda, pela adição de alguns precursores inorgânicos para

proporcionar a reticulação das cadeias de amido através de ligações químicas com esses materiais.

A inserção de compostos inorgânicos na cadeia do amido ocorre pelo processo sol-gel que consiste em reações de hidrólise e condensação, levando à formação de partículas inorgânicas de sílica a partir de um precursor silano durante a síntese do filme. O método envolve diversas condições reacionais, como tempo, temperatura, concentração de reagentes e estas condições determinam as características finais dos materiais, incluindo a porcentagem de hidrólise e condensação de grupos reativos, densidade de reticulação e homogeneidade do produto (JOSÉ e PRADO, 2005).

Diante disso, a fim de melhorar as características dos filmes de amido e aumentar a gama de aplicações, o objetivo desse trabalho é realizar a síntese dos filmes híbridos de amido nativo e oxidado com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e tetraetilortossilicato (TEOS).

## 2. METODOLOGIA

Foram utilizados amido de feijão nativo e oxidado (sintetizado pelo Laboratório de Grãos da UFPel). Para o procedimento de síntese de filmes híbridos, foram utilizados os reagentes: glicerina P.A., TEOS, APTES, HCl concentrado (37%) e  $\text{NH}_4\text{OH}$  (27%).

*Elaboração dos filmes:* Os filmes foram elaborados pelo método de *casting*. Neste processo, os amidos nativo e oxidado (3g) foram dissolvidos em 100 mL de água juntamente com 30% em massa de glicerina. Posteriormente, a solução foi aquecida até 90°C e mantida sob agitação por 10 min.

*Adição APTES e TEOS:* As reações foram realizadas em atmosfera inerte utilizando  $\text{N}_2$  ultra-puro e vidraria *Schlenk*, sob agitação constante e banho com temperatura de 60°C. Ao amido previamente gelatinizado, foi adicionado primeiramente HCl até ajuste do pH entre 4-5 para posterior adição de APTES (foram realizadas duas reações, com adição de 5% e 10% de APTES), a solução permaneceu sob agitação por 2 h. Em seguida, em uma placa circular de acrílico acrescentou-se 20 g da solução e levou-se para secagem em estufa com circulação de ar a 30°C por 16 h. Na reação com 5 % de TEOS foi adicionado  $\text{NH}_4\text{OH}$  para ajuste do pH em torno de 9.

*Caracterização:* Os filmes foram submetidos à caracterização com relação às propriedades mecânicas, umidade, solubilidade e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier acoplado a acessório de refletância total atenuada (FT-IR-ATR).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes obtidos apresentaram aspecto transparente, homogêneo e elástico. Os resultados de resistência à tração, alongação, umidade e solubilidade dos filmes estão apresentados na Tabela 1. O valor de resistência à tração dos filmes apresentou-se maior no filme com amido oxidado, provavelmente devido às cadeias do biopolímero apresentarem maior interação entre amilose e amilopectina através de ligações de hidrogênio. Quando avaliada a alongação foi observado que a adição de TEOS ou APTES na elaboração de filmes com amido oxidado não apresentou diferenças significativas. Para o amido nativo a adição do

APTES levou à formação de filmes com maior elasticidade. Com relação à umidade, os filmes elaborados com amido oxidado apresentaram menores valores em virtude da maior hidrofobicidade proporcionada pela substituição de aproximadamente 3% de grupos hidroxilas por carbonilas.

**Tabela 1.** Propriedades dos filmes com diferentes teores de precursor inorgânico.

Formulação	Resistência à tração (Mpa)	Elongação (%)	Umidade (%)	Solubilidade (%)
Amido oxidado	8,58 <sup>a</sup>	24,35 <sup>abc</sup>	22,18 <sup>b</sup>	30,47 <sup>b</sup>
Oxidado+APTES10%	5,17 <sup>b</sup>	22,05 <sup>abc</sup>	21,58 <sup>b</sup>	100,00 <sup>a</sup>
Oxidado+TEOS 5%	5,02 <sup>b</sup>	25,27 <sup>ab</sup>	20,74 <sup>b</sup>	35,66 <sup>b</sup>
Amido nativo	3,62 <sup>b</sup>	19,49 <sup>c</sup>	31,99 <sup>ab</sup>	18,11 <sup>c</sup>
Nativo+APTES 10%	3,79 <sup>b</sup>	30,82 <sup>a</sup>	39,03 <sup>ab</sup>	100,00 <sup>a</sup>
Nativo+TEOS 5%	2,72 <sup>b</sup>	22,34 <sup>abc</sup>	43,11 <sup>a</sup>	18,71 <sup>c</sup>

\*Valores acompanhados por letra minúscula na mesma coluna para cada propriedade diferem estatisticamente ( $p < 0,05$ ).

Os maiores valores de solubilidade em água foram obtidos para os filmes de amido oxidado, provavelmente por ter ocorrido despolimerização da molécula de amido e devido à presença de grupamentos carbonila e carboxila, que por serem mais volumosos que as hidroxilas, dificultam a reassociação das cadeias de amido, evitando que estas se aproximem o suficiente para retrogradar (SOROKIN *et al.*, 2004).

A adição de TEOS aos filmes de amido nativo e oxidado não afetou significativamente a solubilidade dos filmes. Por outro lado, a adição de APTES levou à solubilização completa, sugerindo que este precursor tenha afetado as ligações de hidrogênio entre as cadeias de amido, facilitando a penetração da água. De acordo com o relato de SLAVUTSKY e BERTUZZI (2014), a diminuição da solubilidade de filmes de amido reforçados com diferentes nanopartículas está relacionada principalmente à formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do biopolímero e as nanopartículas, evidenciando que essas interações diminuem a sensibilidade do filme à água. Cabe salientar, entretanto, que ainda não foi possível realizar medidas de microscopia para verificar se houve efetivamente a formação de nanopartículas de sílica e como estas estão distribuídas no filme.

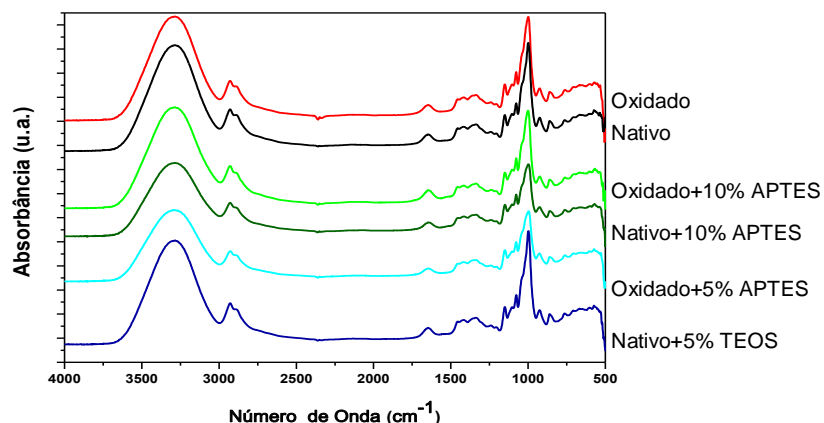


Figura 2. Espectro FTIR-ATR dos filmes de amido nativo e amido oxidado com diferentes concentrações dos precursores inorgânicos.

Os espectros de infravermelho dos filmes (Figura 2) são muito semelhantes entre si, não apresentando bandas de absorção características de grupos funcionais do amido oxidado, como por exemplo, o  $\nu(\text{C}=\text{O})$  em aproximadamente  $1740 \text{ cm}^{-1}$ . As bandas usualmente observadas pela adição dos precursores

inorgânicos TEOS e APTES,  $\nu_a(\text{Si-O})$  e  $\nu(\text{Si-O})$  em 1100 e 800  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, também não foram observadas. Este resultado sugere que o teor de oxidação do amido nativo e os teores dos precursores inorgânicos empregados são, provavelmente, muito baixos, inviabilizando a observação por infravermelho de interações ou ligações químicas destes precursores com o amido, como deveria ocorrer para o amido oxidado contendo o precursor inorgânico APTES. Neste caso, a adição nucleofílica do grupo  $\text{NH}_2$  do APTES a uma carbonila do amido oxidado deveria resultar em uma imina, observada por infravermelho em aproximadamente 1660  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4. CONCLUSÕES

Os filmes contendo os precursores inorgânicos TEOS e APTES apresentaram baixa resistência à tração, e especialmente no caso do APTES, um aumento da solubilidade dos filmes em água. Entretanto, com a adição dos precursores houve uma melhora na elongação, obtendo-se filmes mais elásticos. Testes com maiores concentrações dos reagentes ainda devem ser realizadas. Cabe salientar que as características desejadas dependem a qual aplicação o filme será destinado.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSIS, L.M.; ZAVAREZE, E.R., HERNÁNDEZ, C.P.; SOARES, L.A. Características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. **Journal of Food Technology**, Brasil, v.15, n. 2, p. 99-109, 2012.
- BECHI, D.M. **Filmes híbridos orgânico-inorgânicos baseados em óleo de mamona funcionalizado**. 2009. 114f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – PPGQ, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- CANO, A.; JIMÉNEZ, A.; CHÁFER, M.; GÓNZALES, C.; CHIRALT, A. Effect of amylose: amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. **Carbohydrate Polymers**, Valência, v. 11, p.543-555, 2014.
- CHUNG, H.J; LIU, Q. Impact of molecular structure of amylopectin and amylose on amylase chain association during cooling. **Carbohydrate Polymers**, Canada, v. 11, p. 807-815, 2009.
- JOSÉ, N.M.; PRADO, L.A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- MAHMOOD, W.A.K.; KHAN, M.M.R.; AZARIAN, M.H. Sol-gel synthesis and morphology, thermal and optical properties of epoxidized natural rubber/zirconia hybrid films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Malásia, v. 378, p. 152-157, 2013.
- SLAVUTSKY, A.M.; BERTUZZI, M.A. Propriedades de barreira de água de filmes de amido reforçados com nanocristais de celulose obtidos a partir de bagaço de cana. **Carbohydrate Polymers**, Bolívia, v. 110, p. 53-61, 2014.
- SOROKIN, A.B.; KACHKAROVA-SOROKINA, S.L.; DONZÉ, C.; PINEL, C.; PGALLEZOT, P. From native starch to hydrophilic and hydrophobic products: a catalytic approach. **Topics in Catalysis**, França, v. 27, p. 67-76, 2004.
- TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v.39, n. 4, p. 151-165, 2004.
- WANG, Y.J.; WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite, **Carbohydrate Polymers**, Fayetteville, v. 52, n.3, p. 207-217, 2003.