

ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DE AMIDO FOSFORILADO COM QUITOSANA E PVA

Paloma L. da Silva^a, Anida M. M. Gomes^{b,*}, Nágila M. P. S. Ricardo^a e Terezinha F. Machado^c^aDepartamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, 60451-970 Fortaleza – CE, Brasil^bDepartamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 60440-970 Fortaleza – CE, Brasil^cEmbrapa Agroindústria Tropical, 60511-110, Fortaleza – CE, Brasil

Recebido em 20/10/2015; aceito em 14/12/2015; publicado na web em 11/03/2016

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PHOSPHORYLATED STARCH BLENDS WITH CHITOSAN AND POLYVINYL ALCOHOL. The aims of this study were to produce films from phosphorylated starch/chitosan/PVA blends and evaluate their physicochemical properties. The film properties were dependent on the starch percentage in the blend. The infrared spectra of the blends showed the appearance of bands at 1716 and 1733 cm^{-1} (stretching C = O of PVA acetate residues) and 1556 cm^{-1} (amide II deformation of the chitosan) indicating the incorporation of these components into the blends. The films with high phosphorylated starch content showed low thermal and mechanical strength and high water absorption capacity while blends with higher content of chitosan and PVA showed good mechanical properties and low water vapor permeability. Films containing 40% and 20% starch showed excellent properties such as high water absorption capacity and biodegradability for use as bandages and agricultural films and also as a source of organic matter in soil.

Keywords: blends; starch; permeability; dressing.

INTRODUÇÃO

A elaboração de blends com outros biopolímeros é uma das maneiras mais utilizadas para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes e membranas de amido.¹ No entanto, a adição de altas quantidades de amido a uma matriz polimérica diminui suas propriedades físicas e mecânicas, principalmente porque a imiscibilidade do amido hidrofílico e de polímeros hidrofóbicos, em nível molecular, leva a uma separação de fases.² Dessa forma, torna-se importante modificar a estrutura do amido a fim de aumentar sua miscibilidade e suprir uma ou mais ausências e/ou deficiências de suas propriedades.

A introdução de substituintes químicos na molécula de amido tem sido usada para melhorar propriedades funcionais tais como viscosidade, gelatinização, retrogradação, solubilidade em água, adesão e formação de filmes. Vários estudos sobre hidrólise ácida, oxidação, eterificação e esterificação em amido têm sido realizados.³⁻⁵

Para melhorar a hidrofiliabilidade, o amido pode ser modificado através da fosforilação dos grupos hidroxilas reativos das unidades de anidroglicose do amido. As ligações cruzadas resultantes da modificação reforçam as ligações de hidrogênio que atuam como ponte entre as moléculas de amido. Como resultado, os amidos contendo ligações cruzadas possuem maior resistência a altas temperaturas, pH baixo e altas taxas de cisalhamento, além de apresentarem pastas claras de alta consistência, alta solubilidade e poder de inchamento.⁶

A fosforilação pode ser obtida por reações do amido com ácido fosfórico ou soluções aquosas de sais de ácido orto, piro ou tripoli-fosfórico em pH e temperatura controlados.⁷ O pH influencia o tipo e a qualidade do amido fosforilado produzido, pois dependendo do pH da reação, diferentes produtos são formados.⁸ Em pH abaixo de 9,0 os grupos fosfato terminais da molécula de tripoli-fosfato de sódio estão protonados e produzem mono-metafosfatos, que podem reagir rapidamente com os grupos hidroxila do amido produzindo fosfato de amido mono-substituído. Em reação com pH acima de 10, as hidroxilas do amido reagem com o fosfato central do tripoli-fosfato de sódio, formando pirofosfato de amido, que pode ainda reagir com

as hidroxilas do amido para formar fosfato de amido dissubstituído.⁹

O'Brien e Wang⁵ modificaram amidos de várias fontes botânicas com diferentes teores de amilose e observaram que os fosfatos de amido preparados em pH 9 apresentaram maiores teores de fósforo que em pH 11 e a eficiência da fosforilação diminuiu com o aumento do percentual de amilose.

A fosforilação pode aumentar o poder de inchamento e a solubilização dos grânulos de amido, reduzir a retrogradação e a temperatura de gelatinização e aumentar a claridade da pasta e a viscosidade do gel. Além disso, o amido fosforilado adquire boa estabilidade a ciclos de congelamento/descongelamento, possibilitando seu uso em produtos congelados.¹⁰ Dependendo do grau de substituição (GS) o amido fosforilado pode ser solúvel em água¹¹ e pode ser convertido em hidrogéis expansíveis em água por reticulação com agentes bifuncionais.

Conforme observado por Murúa-Pagola e colaboradores,¹² o amido de milho ceroso fosforilado por extrusão apresentou boas características como suporte para encapsulação por *spray-drying*. Sitohy e Ramadan¹³ elaboraram blends de amido de milho fosforilado e poliacrilato com altas taxas de desintegração e degradação por α -amilase as quais podem ser utilizadas como plásticos descartáveis e biodegradáveis. O'Brien e Wang⁵ estudaram as propriedades de hidrogéis de amido fosforilado que se mostraram promissores para utilização em sistemas de liberação controlada de tartarato de metoprolol.

Os polímeros naturais receberam grande atenção no ramo de biomateriais, pois suas similaridades estruturais com as macromoléculas biológicas os tornam facilmente reconhecidos pelo organismo, além de serem metabolizados a resíduos atóxicos e naturalmente eliminados.¹⁴ A presença de grupos hidroxilas na estrutura química do poli (álcool vinílico) permite a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares que ocorrem em altas temperaturas entre o amido gelatinizado e o PVA.¹⁵

Sin e colaboradores¹⁶ estudaram a interação sinérgica de blends de amido de mandioca e PVA através de análises de DSC. Os autores observaram evidências nos picos endotérmicos, que mostraram fortes interações entre esses dois componentes.

*e-mail: anidamoraes@yahoo.com.br

Outro polímero que tem sido bastante utilizado em blendas com o amido é a quitosana que, além de ser biocompatível, possui atividade antimicrobiana e cicatrizante. Por esta razão, o amido, a quitosana e suas blendas com PVA apresentam um enorme potencial para ser usado na área biomédica como curativos e implantes (substituto de pele). O presente estudo tem o objetivo de unir as características do amido fosforilado, quitosana e PVA e obter filmes com propriedades mecânicas e funcionais melhoradas.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

As raízes de inhame (*Dioscorea esculenta L.*) foram obtidas nos supermercados de Fortaleza. Utilizou-se quitosana (CH) em flocos, com grau de desacetilação de 80%, fornecido pelo PADETEC/CE (Parque de Desenvolvimento Tecnológico), poli (álcool vinílico) (PVA) (Vetec), com grau de hidrólise de 86% e tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) (Vetec).

Isolamento do amido de inhame

Foi realizado de acordo com metodologia descrita em Pérez e colaboradores,¹⁷ com algumas modificações. As raízes de inhame foram lavadas, descascadas e trituradas até obtenção de uma massa densa e uniforme, a qual se acrescentou água suficiente para facilitar a peneiração. Deixou-se a suspensão descansar por 24 horas, até que a água pudesse ser sifonada. Adicionou-se mais água à massa o número de vezes necessárias para a obtenção do amido purificado. O material foi seco em estufa com circulação de ar a 40 °C por 24 horas.

Fosforilação do amido

A reação foi desenvolvida conforme metodologia de Paschall¹⁸ modificada. Cerca de 200 g de amido foram adicionados a 334 mL de solução de tripolifosfato de sódio ($0,025 \text{ g mL}^{-1}$) cujo pH foi ajustado para 11 com NaOH 20%. Após 30 minutos sob agitação à temperatura ambiente, a dispersão foi filtrada a vácuo e o resíduo seco em estufa com circulação forçada de ar entre 40-45 °C. Após a secagem o sólido foi pulverizado em almofariz e levado a estufa a 65 °C por 90 minutos e posteriormente a 155 °C por 20 minutos. Após esfriar, a mistura foi dispersa em 600 mL de água e filtrada, repetindo-se esse procedimento até se obter pH 6,5-7,0. O amido foi seco em estufa a 40 °C.

Determinação do teor de fósforo

O teor de fósforo (P) foi determinado por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), modelo Perkin Elmer 4300 *Duo view*. Aproximadamente 200 mg de amostra foram digeridas com ácido nítrico (65% p/v) e peróxido de hidrogênio (30% v/v) e posteriormente diluída para 25 mL. O teste foi realizado nas seguintes condições: fluxo de gás (Ar) de 15 L min^{-1} ; velocidade do fluxo de amostra de 1,4 mL min^{-1} ; limite de detecção do P= 0,010 mg L^{-1} e $\lambda=213,617 \text{ nm}$.

O grau de substituição (GS) foi calculado em função do teor de fósforo através da relação sugerida por Wurzburg:¹⁹

$$GS = \frac{162 \times \%P}{100 - \left[\frac{(MP - 1)}{MP} \times \%P \right]}$$

onde: %P é o teor de fósforo e MP é o peso molecular do substituinte.

Elaboração dos filmes (blendas)

A solução de amido fosforilado (1% m/v) foi gelatinizada a 95 °C por 1 hora. Em seguida, foi adicionada solução de PVA (2% m/v) e solução de quitosana em ácido acético 1% à solução filmogênica em diferentes concentrações conforme mostrado na Tabela 1. A mistura ficou sob agitação por 1 hora para homogeneização e após esse período a solução foi vertida sobre placas de acrílico e seca em estufa a 60 °C por 2 horas. Após secagem, os filmes foram retirados das placas, etiquetados e armazenados em sacos plásticos. A codificação dos filmes e as concentrações de amido, PVA e quitosana estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição das blendas de amido fosforilado (AF) /quitosana (CH) / PVA

Filme	AF (%)	PVA (%)	CH (%)
AF0	0	75	25
AF20	20	60	20
AF40	40	45	15
AF60	60	30	10
AF80	80	15	5
AF100	100	0	0

Caracterização físico-química dos filmes (blendas)

Espessura dos filmes

Foi determinada em micrômetro digital Mitutoyo ($\pm 0,001 \text{ mm}$) em 12 pontos diferentes, considerando-se a espessura dos filmes como a média entre todas as leituras.

Solubilidade dos filmes

A solubilidade dos filmes em meio tampão fosfato (pH = 7,0) e em água destilada (pH=5,0) foi determinada segundo método descrito por Gontard e colaboradores²⁰ com algumas modificações. Inicialmente, determinou-se através de pesagem a porcentagem de matéria seca dos filmes em estufa a 70 °C por 2 horas. Em seguida, os filmes foram cortados em quadrados de 2 x 2 cm, pesados e imersos em 50 mL de solução tampão fosfato (pH 7,0) e em água destilada (pH 5,0) e mantidos sob agitação lenta a 27 °C/24 h. Após esse período, cada solução foi filtrada e o material retido foi seco em estufa a 70 °C/24 h e pesado até se obter peso constante, determinando-se, dessa forma, a quantidade de matéria seca não solubilizada através da seguinte equação:

$$S(\%) = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100$$

em que: P_i = peso inicial do material seco; P_f = peso final do material seco não solubilizado

Intumescimento dos filmes

O intumescimento dos filmes em meio tampão e em água destilada foi realizado de acordo com método descrito em Pal e Pal.²¹ As membranas (2 x 2 cm) secas e previamente pesadas foram imersas em 50 mL de solução tampão fosfato (pH 7,0) e em água destilada (pH 5,0) em intervalos variados por 3 horas. Após cada intervalo, os filmes foram secos com papel absorvente e pesados, obtendo-se o peso úmido (P_u). O cálculo de intumescimento foi feito em triplicata através da seguinte equação:

$$I(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100$$

em que P_s é o peso do produto seco.

Permeabilidade ao vapor d'água (WVP)

A permeabilidade foi determinada gravimetricamente segundo método E-96-90 da ASTM.²² Os filmes foram aplicados em células de permeação (4-4,5 cm de diâmetro e 8,5-9,0 cm de altura) utilizando-se um anel de silicone para fixação. O interior da célula foi parcialmente preenchido com sílica gel (4 cm de altura aproximadamente) previamente ativada em estufa a 200 °C. As células foram colocadas em dessecador contendo água destilada (UR=100%), nas quais o vapor de água permeado através do filme foi absorvido pela sílica.

O peso da célula foi determinado em triplicata a cada meia hora em uma balança analítica perfazendo um total de 12 pesagens. Inicialmente calculou-se a taxa de permeabilidade ao vapor de água (WVPR) de acordo com a equação:

$$TPVa = \frac{g}{tA} \times 100,$$

em que A é a área de permeação (15,89 cm²). O termo g/t foi calculado por regressão linear entre os pontos de ganho de peso e o tempo, no regime constante. Em seguida calculou-se a permeabilidade ao vapor de água (WVP), utilizando-se a equação:

$$Pva = \frac{g}{tA} \frac{X}{\Delta p},$$

sendo X a espessura média dos filmes; Δp a diferença de pressão de vapor do ambiente contendo sílica gel (zero) e do ambiente contendo água pura (3,16746 KPa, 25 °C).

Espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR)

As análises foram realizadas em espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) VERTEX 70 no modo ATR (Reflectância Atenuada Total), com módulo Raman RAMII BRUKER acoplado. Os filmes foram colocados diretamente sobre o cristal de ZnSe com índice de refração de 2,4 e ângulo de incidência de 45° e pressionados de maneira uniforme, de modo que todas as amostras recebessem a mesma pressão. Uma média de três espectros foi obtida para cada amostra no modo absorvância na faixa de 4000-600 cm⁻¹ com uma resolução de 4 cm⁻¹.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Cerca de 7,0 mg de filmes cortados foram pesados e analisados em calorímetro diferencial de varredura (DSC 204 F1Phoenix, NETZSCH), a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, faixa de temperatura de 25 °C a 350 °C e fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹ g⁻¹.

Difração de raios-X

Os filmes foram cortados em quadrados de 2 x 2 cm fixados com silicone em uma placa de alumínio e as análises foram realizadas em difratômetro de raios-X Dmax-B (Rigaku, Japan), com radiação de cobre (k = 0.1542 nm), operando a 40 kV e 25 mA. A região de varredura do ângulo de difração (2θ) foi de 3–40° (1/2° /min).

Teste de tração

Os testes de tração foram realizados em INSTRON modelo 4443. Os filmes foram cortados em tiras de 15 mm de largura e 100 mm de comprimento, fixados no aparelho e submetidos a teste de tensão e deformação com velocidade de tração de 10 mm min⁻¹, baseando-se no método padrão da ASTM D 882-97.²³ Foram obtidos os parâmetros de tensão ou carga e extensão na quebra em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O amido fosforilado (AF) apresentou teor de fósforo de 0,03% ± 0,005 e grau de substituição baixo (GS= 0,002) devido ao baixo

teor de tripolifosfato utilizado (2,5%). Apesar disso, a modificação foi suficiente para alterar algumas propriedades do amido conforme observado por outros autores. Nabeshima e Grossman²⁴ obtiveram amidos fosforilados com baixo GS na faixa de 1,5 × 10⁻⁴ e observaram diminuição no índice de solubilidade em água e coesividade do gel e aumentos da força do gel e viscosidade de pasta.

Espessura dos filmes

As espessuras dos filmes, cujos valores variaram de 0,051 a 0,1 mm, estão dentro da faixa encontrada na literatura para filmes de amido. Filmes com essa faixa de espessura podem ser utilizados em diversas aplicações como embalagens (0,0551 a 0,1279 mm),²⁵ filmes agrícolas (*mulchings*) (0,02-0,2 mm)²⁶ e curativos (0,05-0,1 mm).²⁷

Solubilidade dos filmes de amido fosforilado em tampão fosfato e em água destilada

Todos os filmes, com exceção da amostra AF20, foram mais solúveis em água que em tampão fosfato (Tabela 2). Os filmes com 100% de amido (AF100) apresentaram baixa solubilidade em tampão e em água destilada, enquanto o filme sem amido (AF0) que continha maior quantidade de PVA e quitosana, em comparação aos demais filmes, foram os mais solúveis. Este comportamento demonstrou a grande influência do PVA e da quitosana na solubilidade destes filmes, pois além de sua afinidade pela água, o PVA forma ligações de hidrogênio com as cadeias de amido aumentando sua flexibilidade e facilitando a penetração da água.

Tabela 2. Solubilidade dos filmes AF em tampão fosfato e em água destilada

Amostra	Solubilidade (%)	
	Tampão Fosfato	Água destilada
AF0	66.67 ± 1.92	73.00 ± 4.95
AF20	52.67 ± 0.94	48.54 ± 1.93
AF40	41.84 ± 1.26	47.45 ± 0.14
AF60	21.44 ± 0.71	33.79 ± 4.0
AF80	14.15 ± 2.69	18.74 ± 4.32
AF100	0.01 ± 0.5	13.87 ± 3.86

Intumescimento dos filmes em tampão fosfato e em água destilada

O intumescimento pelo contato direto com um meio líquido é uma propriedade relevante dos filmes biodegradáveis, uma vez que para várias aplicações é necessário conhecer a resistência e o comportamento do material em solução. O intumescimento das blendas de amido fosforilado em solução tampão e em água destilada é apresentado na Figura 1.

Em água destilada, os filmes com baixo teor de amido (AF0-AF40) intumesceram rapidamente e se desintegraram com 15 minutos de contato com o meio. A influência da alta hidrofiliabilidade do PVA em água destilada foi maior que em tampão fosfato, visto que a blenda sem amido (AF0) apresentou quase o dobro do teor de intumescimento. A maior resistência dos filmes observada em tampão foi provavelmente devido à formação de ligações cruzadas entre os grupos fosfato do tampão e as moléculas de amido.

As blendas AF20 e AF40 apresentaram altos valores de intumescimento em tampão, provavelmente por possuírem maiores quantidades de PVA (60 e 45%, respectivamente) e CH (20 e 15%, respectivamente) do que as demais, o que tornou a blenda mais

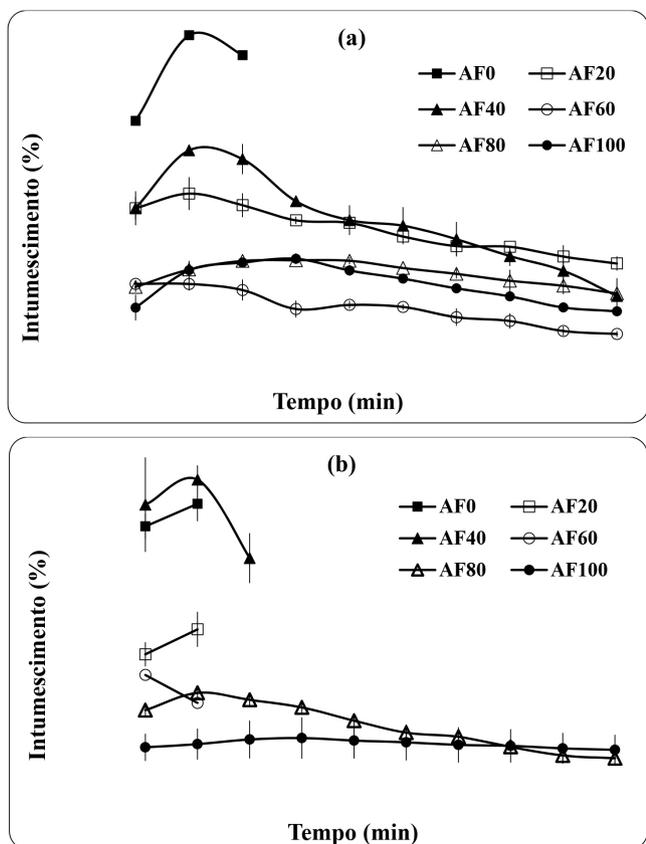


Figura 1. Intumescimento dos filmes AF em tampão fosfato (a) e em água destilada (b)

hidrofílica, resultando em maior absorção da solução.

A alta taxa de intumescimento de filmes em tampão fosfato é benéfica para a finalidade destes como curativos, visto que esse sistema tamponado atua no plasma, no líquido intracelular e nos túbulos renais onde se concentra em grande quantidade. Dessa forma, filmes com excelentes propriedades de inchamento em tampão fosfato poderiam absorver maior quantidade de líquidos provenientes de ferimentos ou excreções cutâneas,²⁸ tornando-os promissores para aplicação como curativos.

Permeabilidade ao vapor d'água (WVP) dos filmes

A permeabilidade de um filme ao vapor de água depende dos valores do coeficiente de difusão da água através do filme e do coeficiente de solubilidade da água no filme. O coeficiente de difusão está relacionado com a mobilidade molecular através da matriz polimérica e depende do tamanho e da estrutura da molécula, enquanto que o coeficiente de solubilidade diz respeito ao comportamento da molécula permeante com relação à superfície da matriz polimérica.²⁹

Os valores de WVP e da taxa de permeabilidade ao vapor d'água (WVPR) dos filmes são mostrados na Tabela 3. Os valores encontrados em torno de $0,7 \times 10^{-3} \text{ g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ para AF0 (filmes contendo apenas CH/PVA) mostraram a influência da adição de PVA na redução da permeabilidade, visto que estes valores se aproximaram da permeabilidade do filme de PVA puro ($0,47 \times 10^{-3} \text{ g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$) e mais baixos que o da quitosana pura ($2,30 \times 10^{-3} \text{ g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$).

Gomes³⁰ analisou a permeabilidade de filmes de amido/quitosana/PVA com espessura média de 0,05 mm e verificou valores de $0,14 \times 10^{-3} \text{ g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ para filme de amido de inhame e $0,05$ a $0,39 \times 10^{-3} \text{ g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ para blendas de amido de feijão

Tabela 3. Taxa de permeabilidade (WVPR) e permeabilidade ao vapor d'água (WVP) dos filmes

Amostra	WVPR ($\text{g/cm}^2\text{h} \times 10^{-4}$)	WVP ($\text{g}\cdot\text{mm/h}\cdot\text{m}^2\text{kPa} \times 10^{-3}$)
AF 0	$4,8 \pm 0,534$	$0,689 \pm 0,109$
AF 20	$5,9 \pm 0,044$	$0,855 \pm 0,085$
AF 40	$5,9 \pm 0,133$	$0,881 \pm 0,086$
AF 60	$7,1 \pm 0,178$	$1,014 \pm 0,005$
AF 80	$11,0 \pm 0,489$	$1,611 \pm 0,047$
AF 100	$16,0 \pm 0,178$	$1,818 \pm 0,031$

verde/CH/PVA, os quais foram menores que os apresentados neste trabalho. Conforme observado por Cuq e colaboradores,³¹ filmes de cera de abelha (0,1 mm de espessura) apresentaram WVP igual a $2,07 \times 10^{-3} \text{ g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$, enquanto filmes de PEBD (0,025 mm), bastante utilizados em embalagens, mostraram permeabilidade em torno de $3,1 \times 10^{-3} \text{ g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$.

Conforme observado na Tabela 3, as blendas com maior teor de amido foram mais permeáveis ao vapor d'água e, dessa forma, o filme AF100 apresentou maior taxa de permeabilidade ($1,82 \times 10^{-3} \text{ g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$). À medida que a concentração de amido aumentou na blenda (20-100%), as longas cadeias de amido constituídas por várias hidroxilas facilitaram a penetração da água (efeito plastificante). Por outro lado, o aumento na concentração de PVA e quitosana permitiu que os grupos OH do PVA e NH_2 da quitosana interagissem com as cadeias de amido por forças intermoleculares como pontes de hidrogênio. Dessa forma, a estrutura dos filmes tornou-se mais compacta dificultando a permeação de vapores d'água nas blendas contendo PVA e quitosana as quais obtiveram menores valores de permeabilidade (Tabela 3).

Quando analisamos os valores de permeabilidade, do ponto de vista da aplicação como curativos, os valores verificados encontram-se dentro da faixa considerada ideal para curativos. Um curativo de alta capacidade de retenção de umidade deve ter uma taxa de permeabilidade ao vapor d'água (WVPR) inferior a $0,0035 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.³² Os valores de WVPR variam muito entre os tipos de curativos e materiais usados. Os curativos obtidos a partir de hidrocolóides têm uma WVPR menor que $0,0013 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, porém curativos permeáveis, como as gazes, têm uma WVPR de $0,0067 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.³³ Em comparação, a taxa de perda de água trans-epidérmica, um conceito semelhante à WVPR de uma pele intacta é $4-9 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.³⁴ Geralmente, os curativos com alta capacidade de reter umidade e com uma baixa WVPR são usados para manter a umidade em ferimentos secos ou com baixo volume de exsudado. Por outro lado, feridas com grandes quantidades de exsudado exigem curativos mais permeáveis e com uma alta taxa de transmissão de vapor.

Espectroscopia no infravermelho

Os espectros de infravermelho dos filmes na região entre 4000 e 600 cm^{-1} estão representados na Figura 2. As bandas entre 1200 e 1400 cm^{-1} (deformação angular de CH_2 e estiramentos de C-CH, respectivamente)³⁵ tornaram-se bem definidas e com maior intensidade à medida que as concentrações de PVA e quitosana aumentaram nas blendas. O aparecimento das bandas em 1716 e 1733 cm^{-1} , atribuído ao estiramento do grupo carbonila proveniente do resíduo de acetato,³⁶ se dá devido à presença de PVA nas blendas. A banda em 1556 cm^{-1} foi atribuída à deformação do grupo amida II da quitosana, indicando a incorporação desses componentes nas blendas. As bandas em 1076 e 999 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C-OH do anel,³⁷ tornaram-se mais largas e menos intensas à medida que a concentração de amido diminuiu.

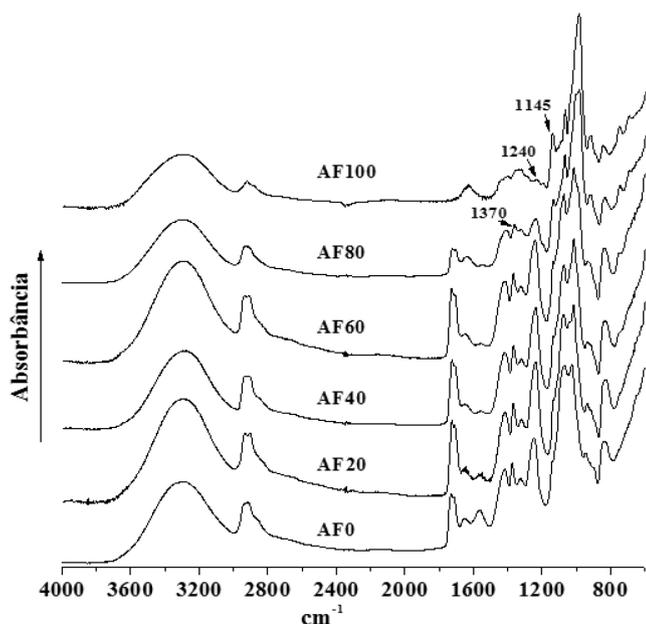


Figura 2. Espectros de infravermelho das blendas AF/PVA/quitosana na região de 4000-600 cm^{-1}

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Figura 3 são mostrados os termogramas dos filmes em que se observam três transições endotérmicas: a primeira, bem larga, com picos variando entre 87,6 a 96,8 °C, referente à perda de água (representa a energia necessária para vaporizar a água presente nos filmes) e as transições na faixa de 252-276 °C e 300-343 °C (2 picos) estão relacionadas à quebra das cadeias de amido pela dissociação dos complexos da amilose decorrentes da recristalização das moléculas após resfriamento. Estes complexos são altamente estáveis e por isso necessitam de maior energia para romper essas ligações. Cervera e colaboradores³ verificaram que a presença de picos endotérmicos entre 280 °C a 300 °C em filmes de quitosana é característico de decomposição polimérica.

Nas blendas AF80-AF0, além do pico de evaporação da água, a transição com temperatura de pico na faixa de 177-200 °C é atribuída à fusão cristalina do PVA, cujo valor da entalpia diminuiu à medida que o conteúdo desse componente foi reduzido nas blendas. O mesmo comportamento foi observado por Mucha e Pawlak³⁹ onde os autores observaram o pico em torno de 190 °C.

A presença de grupos hidroxila tende a favorecer a formação de fortes ligações de hidrogênio entre as moléculas, levando a uma maior estabilidade e melhor integridade do sistema,⁴⁰ o que é observado quando amido e PVA são misturados nos filmes. Sin e colaboradores¹⁶ estudaram a interação em blendas constituídas de PVA e amido através de análise de DSC e concluíram que o deslocamento na faixa de fusão do PVA para temperaturas mais elevadas indica maior energia de estabilização devido ao efeito sinérgico entre amido e PVA comprovando a interação entre esses componentes.

Difração de raios-X

Os difratogramas dos filmes estão representados na Figura 4. Os filmes são formados após aquecimento na presença de água até completa gelatinização dos grânulos, o que provoca destruição de sua estrutura cristalina apresentando assim um padrão amorfo. O filme de amido puro (AF100) apresentou padrão de difração de raios-X típico de material amorfo.

A cristalinidade residual afeta as propriedades do filme de amido

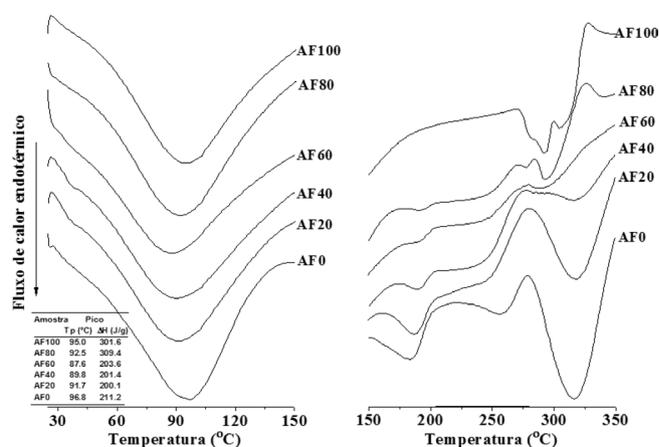


Figura 3. Termogramas das blendas AF/PVA/quitosana

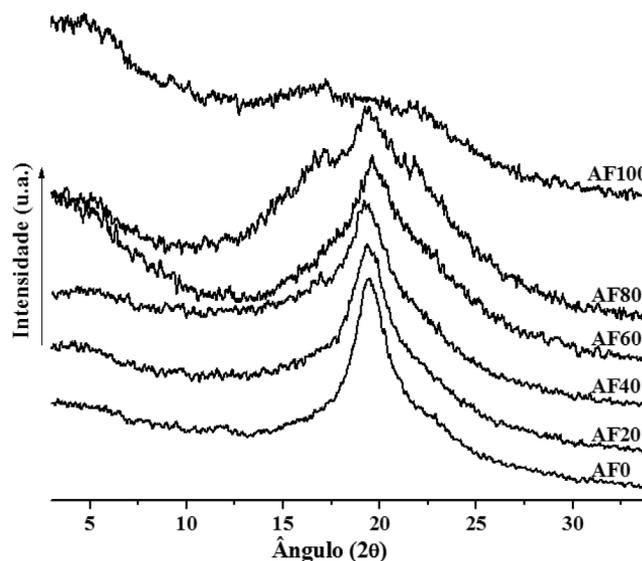


Figura 4. Difratogramas de raios-X das blendas AF/PVA/quitosana

devido à incompleta desestruturação do amido granular (rompimento dos grânulos) e rápida recristalização da estrutura da amilose durante o resfriamento ou armazenagem prolongados do material processado. Isto pode gerar materiais com baixa resistência mecânica devido à presença de uma interface entre o grânulo intacto e a fase termoplástica.

Em todas as blendas observou-se um pico em torno de 19°(2θ), que aumentou de intensidade quando o teor de amido diminuiu, sendo, provavelmente, devido ao aumento na concentração de quitosana e PVA, pois na blanda AF0 este pico é bem definido e de maior intensidade. Os picos oriundos da recristalização do amido, que frequentemente aparecem em 12° e 23° (2θ), não foram observados nas blendas indicando que a adição de PVA e quitosana impediu o processo de retrogradação do amido.

Teste de tração

As propriedades mecânicas são essenciais para materiais plásticos, já que estão relacionadas com a resistência de um material, a deformação, o alongamento ou rompimento quando submetidos a uma força de tração. Os valores de tensão na ruptura e extensão na quebra dos filmes estão representados na Figura 5.

A blanda com maior concentração de PVA (AF20) foi a mais flexível obtendo 16,72% de extensão em comparação com o filme de amido puro (AF100) que obteve 2,25% de extensão. O PVA apresentou um efeito semelhante a um plastificante, provocando, de modo

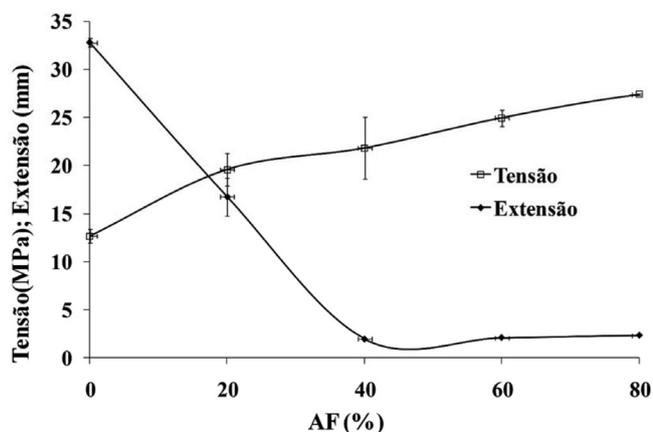


Figura 5. Tensão e extensão na quebra das blendas AF/PVA/quitosana

geral, aumento na flexibilidade com o incremento da sua concentração.⁴¹ O aumento da cristalinidade tipo B nos amidos termoplásticos em decorrência da retrogradação provoca um aumento na tensão de ruptura e diminuição no alongamento dos filmes.⁴²

A opacidade e força dos filmes são dependentes do teor de amilose, já que as cadeias lineares da amilose possuem mais grupos hidroxilas livres para interagir através de ligações de hidrogênio, ao contrário das cadeias de amilopectina. Dessa forma, os géis e filmes de amilose ou de amido com alto teor de amilose são mais fortes e resistentes que os de amilopectina⁴³ e têm maior tendência a retrogradação.

CONCLUSÃO

Os filmes elaborados a partir da blenda de amido fosforilado/CH/PVA (20 e 40%) apresentaram boas propriedades mecânicas e baixa permeabilidade ao vapor d'água, porém média resistência à umidade o que limita sua utilização como embalagens de produtos secos, já que estes requerem mínima transferência de umidade entre o alimento e o meio. Estas blendas mostraram-se promissoras para aplicação como filmes agrícolas, por apresentar alta capacidade de absorção de água (que garantiria umidade ao solo) e ser obtido a partir de matéria-prima biodegradável (sendo fonte de matéria orgânica após o descarte). Além disso, os filmes podem ser utilizados como curativos, por apresentarem boas características de permeabilidade ao vapor d'água, flexibilidade, alta capacidade de absorção e biodegradabilidade.

REFERÊNCIAS

- Guan, J.; Fang, Q.; Hanna, M. A.; *J. Polym. Environ.* **2004**, *12*, 57.
- Bhattacharya, M.; Vaidya, U. R.; Zhang, D.; Narayan, R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *57*, 539.
- Singh, V.; Ali, S. Z.; *Carbohydr. Polym.* **2000**, *41*, 191.
- Wongsagon, R.; Shobsngob, S.; Varavinit, S.; *Starch/Stärke* **2005**, *57*, 166.
- O'Brien, S.; Wang, Y.-J.; *Carbohydr. Polym.* **2009**, *77*, 464.
- Waliszewski, K. N.; Aparicio, M. A.; Bello, L. A.; Monroy, J. A.; *Carbohydr. Polym.* **2003**, *52*, 237.
- Wattanchant, S.; Muhammad, K.; Hashim, D.; Rahman, R. A.; *Food Chem.* **2003**, *80*, 463.
- Huang, R.; Li, C.-P.; Chen, D.; Zhao, G.; Cheng, W.; Zhang, Y.; Zhao, H.; *J. Food Sci. Technol.* **2013**, *50*, 561.
- Lim, S.; Seib, P. A.; *Cereal Chem.* **1993**, *70*, 137.
- Sitohy, M. Z.; El-Saadany, S. S.; Labib, S. M.; Ramadan, M. F.; *Starch/Stärke* **2000**, *52*, 101.

- Liu, H.; Ramsden, L.; Corke, H.; *Cereal Chem.* **1999**, *76*, 938.
- Murúa-Pagola, B.; Beristain-Guevara, C. I.; Martínez-Bustos, F.; *J. Food Eng.* **2009**, *91*, 380.
- Sitohy, M. Z.; Ramadan, M. F.; *Starch/Stärke* **2001**, *53*, 27.
- Yi, H.; Wu, L.-Q.; Bentley, W. E.; Ghodssi, R.; Rubloff, G. W.; Culver, J. N.; Payne, G. F.; *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 2881.
- Siddaramaiah; B. R.; Somashekar, R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 630.
- Sin, L. T.; Rahman, W. A.; Rahmat, A. R.; Khan, M. I.; *Carbohydr. Polym.* **2010**, *79*, 224.
- Pérez, E.; Bahnssey, Y.; Breene, W.; *Starch/Stärke* **1993**, *4*, 211.
- Paschall, E. F. Em *Methods in carbohydrate chemistry*; Whistler, R. L. ed.; Academic Press Publishers: New York, 1964, vol. 4, p. 214–296.
- Wurzburg, O. B. Em *Modified Starches: Properties and Uses*; Wurzburg, O. B., ed.; CRC Press: Boca Raton, 1986, p. 97-103.
- Gontard, N.; Guilbert, S.; Cuq, J. L.; *J. Food Sci.* **1992**, *57*, 190.
- Pal, K.; Pal, S.; *Mater. Manuf. Processes* **2006**, *21*, 325.
- ASTM, American Society for Testing and Materials. Em *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials, 1990, Method E-96-90, p. 834-841.
- ASTM, American Society for Testing and Materials. Em *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials, 1997, Method D 882-97 p. 159-197.
- Nabeshima, E. H.; Grossmann, M. V. E.; *Carbohydr. Polym.* **2001**, *45*, 347.
- Henrique, C. M.; Cereda, M. P.; Sarmiento, S. B. S.; *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **2008**, *28*, 231.
- Bilck, A. P.; Grossmann, M. V.E.; Yamashita, F.; *Polym. Test.* **2010**, *29*, 471.
- Mangala, E.; Kumar, T. S.; Baskar, S.; Rao, K. P.; *Trends in Biomaterials & Artificial Organs* **2003**, *17*, 34.
- Tang, R.; Du, Y.; Fan, L.; *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics* **2003**, *41*, 993.
- Larotonda, F. D.; Matsui, K. N.; Sobral, P. J. A.; Laurindo, J. B.; *J. Food Eng.* **2005**, *71*, 394.
- Gomes, A. M. M.; *Tese de doutorado*. Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2009.
- Cuq, B.; Gontard, N.; Guilbert, S.; Em *Active food packagings*; Rooney, M. L., ed.; Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995, p. 111-142.
- Bolton, L. L.; Johnson, C. L.; Van Rijswijk, L.; *Clinics in Dermatology* **1992**, *9*, 573.
- Bolton, L. L.; Monte, K.; Pirone, L. A.; *Ostomy Wound Management* **2000**, *46*, 51S.
- Wu, P.; Nelson, E. A.; Reid, W. H.; *Biomaterials* **1996**, *17*, 1373.
- Pawlak, A.; Mucha, M.; *Thermochim. Acta* **2003**, *396*, 153.
- Chen, Y.; Cao, X.; Chang, P. R.; Huneault, M. A.; *Carbohydr. Polym.* **2008**, *73*, 8.
- Fang, J. M.; Fowler, P. A.; Tomkinson, J.; Hill, C. A. S.; *Carbohydr. Polym.* **2002**, *47*, 245.
- Cervera, M. F.; Heinämäki, J.; Krogars, K.; Jörgensen, A. C.; Karjalainen, M.; Colarte, A. I.; Yliruusi, J.; *AAPS PharmSciTech* **2004**, *5*, 109.
- Mucha, M.; Pawlak, A.; *Thermochim. Acta* **2005**, *427*, 69.
- Rahmat, A. R.; Rahman, W. A. W. A.; Sin, L. T.; Yussuf, A. A.; *Mater. Sci. Eng., C* **2009**, *29*, 2370.
- Shimazu, A. A.; Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; *Semina Ciências Agrárias* **2007**, *28*, 79.
- Forssell, P. M.; Hulleman, S. H. D.; Myllärinen, P. J.; Moate, G. K.; Parker, R.; *Carbohydr. Polym.* **1999**, *39*, 43.
- Rindlav-Westling, Å.; Stading, M.; Hermansson, A.-M.; Gatenholm, P.; *Carbohydr. Polym.* **1998**, *36*, 217.