

## VIII Simpósio de Análise Térmica

Ponta Grossa, 13 a 15 de Agosto de 2017

### Propriedades calorimétricas do biofilme de amido de araruta (*Maranta arundinaceae*) com diferentes concentrações de nanocelulose de *Pinus elliottii*

Polyanna Silveira Hornung<sup>1\*</sup>; Simone Rosa da Silveira Lazzarotto<sup>2</sup>; Rafaela Cristina Turola Barbi<sup>1</sup>; Marcelo Lazzarotto<sup>3</sup>; Rosemary Hoffmann Ribani<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Paraná, UFPR – Curitiba, PR – Brasil;

<sup>2</sup>Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG – Ponta Grossa, PR – Brasil;

<sup>3</sup>EMBRAPA-Florestas, Colombo, PR – Brasil.

\*polyanna@ufpr.br

**Palavras-chave:** DSC, transição vítrea, embalagem biodegradável.

#### RESUMO

O desenvolvimento de embalagens biodegradáveis com matrizes poliméricas é desejável. Com a combinação de diferentes biopolímeros pode-se obter materiais que servem como barreira ao vapor d'água e gases (ex. O<sub>2</sub>). O objetivo deste trabalho foi caracterizar e obter biofilmes pela técnica "casting" usando o amido nativo de araruta em diferentes concentrações de gel aquoso de nanocelulose como material de reforço. A temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) e a temperatura de fusão (T<sub>f</sub>) dos biofilmes foram investigadas utilizando a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os resultados obtidos revelaram que quanto maior é o teor presente de gel aquoso de nanocelulose de pinus, maior é a temperatura T<sub>g</sub> dos biofilmes. O biofilme de amido de araruta adicionado de 1 % de gel de nanocelulose apresentou a menor T<sub>f</sub>. Através dos resultados obtidos pode-se dizer que o gel aquoso de nanocelulose de *Pinus elliottii* apresenta potencial para ser empregado como material de reforço para biofilmes de amido de araruta.

#### Introdução

Os filmes produzidos a partir de amido apresentam efetiva barreira aos gases (CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>), porém apresentam alta taxa de permeabilidade ao vapor d'água e baixa resistência mecânica [1]. Uma alternativa para melhorar esta propriedade é a elaboração de filmes compostos, combinando materiais plastificantes, fontes diferentes de amidos, e materiais celulósicos. Esta alternativa tem incentivado pesquisas para melhorar as propriedades dos filmes de amido dependendo das características desejadas e em virtude do uso a que se destinam [1–4].

Os amidos nativos podem ser modificados por processos químicos, físicos, enzimáticos e entre outros. Porém, é grande a

demanda por fontes não convencionais de amido. Isto se deve ao fato de que dependendo da origem botânica o amido pode apresentar propriedades (gelatinização, retrogradação, conteúdo de amilose e amilopectina, tamanho dos grânulos) requeridas pelos processos industriais sem a necessidade de modificações. Estas propriedades impactam diretamente o produto final (expansão, textura, consistência, cor, etc.) [2–4]. O amido possui características únicas atribuídas às formações estruturais em pequenos conglomerados individuais conhecidos por grânulos [5]. Os grânulos do amido são compostos pelas macromoléculas amilose e amilopectina configuradas de maneira alternada [6]. Uma das potencialidades tecnológicas dos amidos e das misturas de amido é a sua utilização na produção de biofilmes em substituição aos filmes derivados dos produtos de petróleo [7]. O amido é um dos

biopolímeros mais utilizados para produzir materiais biodegradáveis devido à disponibilidade e baixo custo [8].

A araruta é uma planta herbácea que apresenta rizomas, estes crescem horizontalmente sob o solo e emitem raízes, folhas e ramos a partir de seus nós. O rizoma de araruta contém cerca de 20 % de amido, dos quais, cerca de 20 a 30 % é composto por amilose [9,10]. O conteúdo de amilose apresentado pela araruta é considerado alto e promissor para o desenvolvimento de embalagens resistentes [11].

A transição vítrea é uma transição de fase que ocorre em materiais amorfos ao serem submetidos a uma determinada temperatura. É o parâmetro mais importante na definição das propriedades mecânicas de polímeros amorfos, em função da sua importância nos processos de recristalização e armazenamento destes materiais. Conhecendo-se a temperatura de transição vítrea do biofilme pode-se prever o comportamento do mesmo durante o armazenamento e transporte por exemplo.

O objetivo deste trabalho foi obter biofilmes pela técnica “casting” usando o amido nativo de araruta (*Maranta arundinaceae*) em diferentes concentrações de gel aquoso de nanocelulose de *Pinus elliottii* como material de reforço e caracterizar suas propriedades térmicas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

## Materiais e métodos

Os rizomas de araruta (*Maranta arundinaceae*) foram coletados na comunidade rural da cidade de Porto dos Gaúchos, Mato Grosso, a uma latitude 11°32'07" sul e a uma longitude 57°24'52" oeste. O gel aquoso contendo 13 % de nanocelulose de pinus (*Pinus elliottii* – 0,07 % lignina) foi doada pela EMBRAPA-Florestas de Colombo – PR.



Figura 1. Imagens da planta, rizomas e amido da araruta.

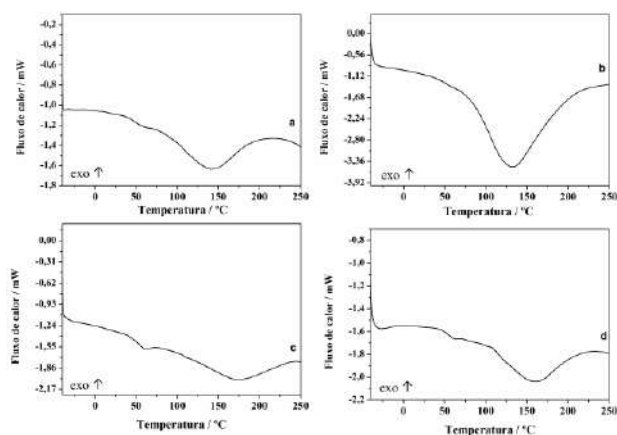
O amido da araruta foi extraído conforme metodologia descrita por Hornung et al. [5]. Os filmes (**Figura 2 – B**) com diferentes concentrações de amido de araruta e gel de nanocelulose foram obtidos pela técnica “casting” como segue: 2 % (do peso total da solução) de amido foram misturados à 1, 3 e 5 % (do peso total do amido) de gel de nanocelulose, e a 25 % (do peso do amido) de glicerol e água destilada para um total de 22 g de solução. As soluções foram gelatinizadas à 90 °C e mantidas nesta temperatura por 10 minutos. Após o resfriamento as soluções foram vertidas em placas de petri (acrílico) com diâmetro de 9,1 x 9,1 cm (**Figura 2 – A**). As placas foram acondicionadas em estufa de circulação de ar a 35 °C por 24 horas para a secagem das soluções. As amostras foram codificadas como **a** – amostra sem adição de gel de nanocelulose; **b** – amido + 1 % gel nanocelulose; **c** – amido + 3 % gel nanocelulose; **d** – amido + 5 % gel nanocelulose.



Figura 2. A – solução filmogênica na placa de petri; B – Biofilme de araruta.

## Resultados e discussão

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) permite medir a temperatura e taxa de calor associados a transições em materiais como uma função do tempo e da temperatura em uma atmosfera controlada. Os perfis das curvas calorimétricas podem ser observados na Figura 3 e os resultados obtidos na Tabela 1.



**Figura 3.** Curvas calorimétricas das amostras de filmes de araruta.

Pode-se observar na Figura 3 que as amostras apresentaram perfis de curvas bem distintas e 2 eventos endotérmicos, de transição vítrea ( $T_g$ ) e fusão ( $T_f$ ), respectivamente. Quando os biofilmes apresentam apenas um evento de  $T_g$  é indicativo de que todos os componentes (plastificante, amido e nanocelulose) utilizados são compatíveis [12]. A amostra **b** mostrou a maior intensidade para o 2º evento (fusão). Foi necessária uma maior quantidade de energia para atingir o ponto máximo da reação (completa fusão dos componentes da amostra). As amostras **c** e **d** apresentam ambos os eventos com melhor definição, destacando-se a amostra **c**. Estas diferenças podem ser melhor observadas e analisadas pelos dados obtidos a partir das curvas calorimétricas, apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Resultados obtidos pela análise calorimétrica exploratória diferencial das amostras de filmes de araruta.

Amostras	Resultados DSC			
	$T_g / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_g / \text{J g}^{-1}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_f / \text{J g}^{-1}$
<b>a</b>	38,91	0,34	140,4	78,94
<b>b</b>	44,27	0,56	132,3	89,64
<b>c</b>	46,44	0,36	168,6	86,72
<b>d</b>	50,19	0,68	161,5	117,5

$T_g$  – Transição vítrea;  $\Delta H_g$  – Entalpia transição vítrea;  $T_f$  – Temperatura de fusão;  $\Delta H_f$  – Entalpia fusão.

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão ( $T_f$ ) dos biofilmes são importantes parâmetros a serem estudados. A  $T_g$  representa a temperatura em que o biofilme passa de um estado vítreo para um estado gomoso de maior mobilidade molecular. A  $T_f$  é a temperatura em que os sólidos cristalinos passam a líquido limitando o ponto de elasticidade dos biofilmes [10]. Estes parâmetros podem estimar o desempenho (propriedades de barreira ao vapor d'água e  $\text{O}_2$ , mecânicas) dos biofilmes e contribuem para o delineamento das condições de armazenagem e transporte dos mesmos [6,7,11]. As amostras (**b**, **c** e **d**) adicionadas de celulose apresentaram aumento da temperatura de transição vítrea conforme o acréscimo da concentração de nanocelulose em relação à amostra **a** desenvolvida sem adição da mesma. Pode-se dizer que as embalagens adicionadas de nanocelulose de pinus em condições ambientes apresentarão melhor desempenho quanto à permeação a gases e ao vapor d'água por manter suas moléculas em estado vítreo [11]. Desta maneira, possibilitando prolongar a vida de prateleira de alimentos suscetíveis à degradação por  $\text{O}_2$  (oxidação) e alto teor de umidade (desenvolvimento microbiológico). Diferentemente dos resultados observados para a transição vítrea, as amostras apresentaram  $T_f$  bem diferentes entre si e a amostra **b** apresentou temperatura menor que a amostra sem adição de gel de nanocelulose. Quanto maior for a  $T_f$  apresentada menor será a elasticidade do biofilme. Resultado este já esperado, uma vez que a nanocelulose reforça a matriz polimérica resultando em filmes mecanicamente mais resistentes à perfuração e deformação [7,11, 12].

## Conclusão

Os biofilmes de amido de araruta reforçados com gel aquoso de nanocelulose de pinus apresentaram maiores temperaturas de transição vítrea conforme o acréscimo do teor de nanocelulose destacando-se a amostra com adição de 5%. A partir dos resultados obtidos pode-se dizer que o gel aquoso de nanocelulose de *Pinus elliottii* apresenta compatibilidade com o amido de araruta e o plastificante empregado reforçando as propriedades calorimétricas do biofilme de amido de araruta.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, UFPR e EMBRAPA-Florestas pelo recursos para a realização deste trabalho.

## Referências

- [1] Molina, F.M.P. (2013). Produção e Caracterização de Filmes Biodegradáveis de Amido e Farinha de Banana Reforçados com Nanofibras de Celulose. Universidade Estadual de Campinas.
- [2] Hoyos-Leyva, J.D., Alonso-Gomez, L., Rueda-Enciso, J., Yee-Madeira, H., Bello-Perez, L.A., Alvarez-Ramirez, J. (2017). Morphological, physicochemical and functional characteristics of starch from *Marantha ruiziana* Koern. *LWT - Food Sci. Technol*, 83,150–6.
- [3] Hornung, P.S., do Prado Cordoba, L., Lazzarotto, S.R.S., Schnitzler, E., Lazzarotto, M., Ribani, R.H. (2016). Brazilian Dioscoreaceas starches. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 1–9.
- [4] Hornung, P.S., Granza, A.G., Oliveira, C.S., Lazzarotto, M., Schnitzler, E. Study of the (2015). Effects of Ultraviolet Light and Sodium Hypochlorite Solutions on Properties of Cassava Starch Granules. *Food Biophys.*, 10, 368–74.
- [5] Hornung, P.S., Ávila, S., Lazzarotto, M., Lazzarotto, S.R.S., Andrade, S.G.L., Schnitzler, E., Ribani, R.H. (2017). Enhancement of the functional properties of Dioscoreaceas native starches: Mixture as a green modification process. *Thermochim. Acta.*, 649, 31–40.
- [6] Xie, F., Flanagan, B.M., Li, M., Truss, R.W., Halley, P.J., Gidley, M.J. (2015). Characteristics of starch-based films with different amylose contents plasticised by 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. *Carbohydr. Polym.*, 122, 160–8.
- [7] Bordîrlau, R., Teacă, C.-A., Spiridon, I., Tudorachi, N. (2012). Effects of chemical modification on the structure and mechanical properties of starch-based biofilms. *Chem. Mon.*, 143, 335–43.
- [8] Henrique, C.M., Cereda, M.P., Sarmiento, S.B.S. (2008). Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. *Ciência e Tecnol. Aliment*, 28, 231–40.
- [9] Leonel, M., Cereda, M.P. (2002). Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. *Ciência e Tecnol. Aliment.*, 22, 65–9.
- [10] Costa, R.A.S., Veloso, C.M., Fontan, R.C.I., Bonomo, R.C.F. (2014). Composição centesimal da fécula de araruta da variedade comum. 54<sup>o</sup> Congr. Bras. Química. Natal - RN., p. 1–5.
- [11] Mali, S., Grossmann, M.V.E., Yamashita, F. (2010). Filmes de amido: Produção, propriedades e potencial de utilização. *Semin. Agrar.* 31, 137–56.
- [12] Al-Hassan, A.A., Norziah, M.H. (2012). Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. *Food Hydrocoll.*, 26, 108–17.