

PROPRIEDADES DO AMIDO E SUAS APLICAÇÕES EM BIOPOLÍMEROS

Luciana Cavalcanti de Azevêdo^{1*}; Alessandra Sousa Cordeiro de Sá²; Suzimara Rovani³ Denise Alves Fungaro⁴

^{1,2}Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, PE, Brasil.

^{3,4}Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, SP, Brazil.

Rec.:19/07/2017. Ace.:29/01/2018

RESUMO

O uso de amido pelos seres humanos remonta ao Egito antigo, onde papiros datados de 4000 a.c. eram elaborados com amido de trigo. Este carboidrato polimérico é constituído por unidades de glicose que se ligam formando estruturas de amilose e amilopectina, cuja proporção de cada uma dessas frações irá conferir características específicas, atribuindo diferentes aplicações comerciais a esta substância. Muitos estudos estão sendo conduzidos para encontrar aplicações nobres para o amido, como por exemplo, o melhoramento das propriedades de materiais pela incorporação deste carboidrato como substrato polimérico, especialmente com o intuito de serem empregados em substituição ao plástico. Em relação a isso, pesquisas têm sido realizadas envolvendo a combinação com outros hidrocolóides, adição de novos plastificantes, nanocompósitos e polímeros inorgânicos na obtenção da solução filmogênica com o amido, assim como estão sendo desenvolvidas novas tecnologias de extrusão e secagem dos filmes, incluindo aplicação de radiação gama. O objetivo desta revisão foi apresentar as principais características e o avanço no uso de amido como polímero em filmes biodegradáveis e o interesse da comunidade científica e industrial por essa tecnologia. A prospecção revelou que, além de estar em ascensão desde 1990, a tecnologia de obtenção de biopolímeros está sendo intensivamente aprimorada por países como a China e EUA.

Palavra-chave: Polissacarídeo. Plástico biodegradável. Amido

ABSTRACT

The use of starch by humans goes back to ancient Egypt, where papyrus dated from 4000 BC. were made with wheat starch. This polymeric carbohydrate consists of glucose units that bind forming amylose and amylopectin structures, in which the proportion of each of these fractions will confer specific characteristics, attributing different commercial applications to this substance. Many studies have been conducted to find noble applications for the starch, such as, the improvement of the properties of the materials through the incorporation of this carbohydrate as a polymeric substrate, especially in order to be used instead of plastic. In this regard, research has been carried out involving the combination with other hydrocolloids, addition of new plasticizers, nanocomposites and inorganic polymers in the preparation of the film-forming solution with the starch, as well as new technologies are being developed for the extrusion and drying of the films, including application of gamma radiation. The aim of this review was to present the main characteristics and the advance in the use of starch as polymer in biodegradable films and the interest of the scientific and industrial community by this technology. The prospect has shown that, in addition to being on the rise since 1990, biopolymer technology is being intensively improved by countries such as China and the USA.

Keywords: Polysaccharide. Biodegradable plastic. Starch

*Autor para correspondência: Luciana.cavalcanti@ifsertao-pe.edu.br

INTRODUÇÃO

Os biopolímeros são considerados potenciais substitutos dos plásticos convencionais, especialmente para uso em embalagens, devido à sua disponibilidade na natureza e capacidade de degradação. No entanto, para competir com os derivados fósseis, esses materiais precisam apresentar propriedades mecânicas e de barreira compatíveis com a de seus precursores (MIRI ET. AL., 2015; WOGGUN ET. AL., 2014; VERSINO & GARCIA, 2014).

Amidos, celuloses nanocristalinas e gomas, por exemplo, são tipos de materiais que têm sido estudados para obtenção de biofilmes (SLAVUTSKY & BERTUZZI, 2014). Mesmo sabendo que esses materiais são passíveis de sofrerem mudanças químicas e microbiológicas, com o advento da conscientização ambiental, esses aspectos negativos começaram a ser sobrepostos resultando em muitos estudos de seu uso em embalagens biodegradáveis, os quais são capazes de formar matrizes poliméricas contínuas que dão estrutura ao filme (KALAPATTHY et. al., 2000).

O amido, em particular, é um polímero semicristalino de elevado peso molecular, formado por moléculas de glicose unidas entre si por ligações glicosídicas. Tem sido considerado como um dos materiais de biopolímeros mais promissores devido à combinação atrativa de disponibilidade mundial, preço e desempenho (ABDILLAHY et al., 2013). No entanto, por não apresentar boas propriedades mecânicas, os filmes de amido têm sido submetidos a várias modificações estruturais que incluem desde o desenvolvimento de polímeros híbridos (orgânicos-inorgânicos), através do uso de nanocompósitos inorgânicos adicionados a cadeias orgânicas, até o uso de enchimento com fibras naturais (SILVA, 2012; VERSINO & GARCIA, 2014).

O objetivo desta prospecção foi apresentar as principais características e o avanço no uso de amido como polímero em filmes biodegradáveis e o interesse da comunidade científica e industrial por essa tecnologia.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Propriedades tecnológicas do amido

Por ser formado por unidades de glicose que compõem as frações de amilose e amilopectina, e por estas se apresentarem em diferentes proporções a depender da fonte de amido estudada, pode-se afirmar que amidos provenientes de diferentes fontes vegetais possuem características físico-químicas distintas e aplicações comerciais variadas que estão diretamente ligadas à relação da concentração de amilose/amilopectina, grau de cristalinidade, forma física e tipos de processamento (MOREIRA et al, 2013; OLIVEIRA et al, 2016).

A capacidade de geleificação do amido é uma das suas propriedades mais requeridas, principalmente na indústria de alimentos e fármacos e consiste na transformação irreversível do amido granular em uma pasta viscoelástica (MALI et al, 2010). Quando submetido ao aquecimento em meio aquoso, algumas ligações internas de hidrogenio, responsáveis pela estabilização da estrutura cristaliza do grânulo, são rompidas e a água entra na sua estrutura molecular, provocando o rompimento do grão e a perda da birrefringência. Nesse momento, ocorre a gelatinização do amido (MOREIRA et al, 2013). O amido na forma de gel pode se apresentar como uma pasta viscoelástica ou um gel elástico opaco, a depender da concentração utilizada.

Após a gelatinização e, sob condições favoráveis, as moléculas de amido podem sofrer uma nova reestruturação, voltando a apresentar forma cristalina; a este conjunto de alterações dá-se o nome de retrogradação ou recristalização (MALI et al, 2010). A recristalização é o mais importante fenômeno que leva ao envelhecimento dos filmes de amido, tornando-os mais rígidos e quebradiços.

Os amidos também podem ser utilizados na forma oxidada, em suspensões nas quais este carboidrato é misturado com agentes oxidantes como o hipoclorito de sódio e de cálcio, peróxido de AZEVÊDO, L.C. de. et al..Propriedades do amido e suas aplicações em biopolímeros.

hidrogênio, entre outros, sob temperatura controlada. Neste caso, é obtida uma pasta branca, fluida e adesiva, utilizada como dispersante na indústria de papel, ou como agente ligante e emulsificante na indústria de alimentos (SHIRAI et al, 2007).

A hidroxipropilação e a reticulação com oxiclreto de fósforo, trimetafosfato de sódio e epicloridrina são métodos utilizados habitualmente para produzir amido modificado, produzindo um amido com melhores propriedades funcionais, pois observa-se uma menor temperatura de gelatinização, maior viscosidade de pasta e maior clareza de pasta do que os amidos nativos. Isso ocorre porque a incorporação de um grupo hidroxipropilo é capaz de interromper as ligações de hidrogênio inter e intra-molecular nas cadeias, enfraquecendo assim a estrutura granular do amido e aumentando a acessibilidade dos grânulos à água. A etapa posterior de reticulação reforçará as ligações de hidrogênio, aumentando a viscosidade e temperaturas da pasta, dando maior estabilidade ao ácido e ao cisalhamento (WOGGUM et. al, 2014).

O amido como biopolímero

Os biopolímeros são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. A matéria-prima principal para a sua manufatura é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantas comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba; ou óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa. O amido é o biopolímero mais abundante no mundo, depois da celulose e, por este motivo, inúmeros estudos têm sido publicados sobre caracterização das propriedades funcionais de filmes de amido principalmente porque esta é uma matéria-prima abundante e que apresenta muitas possibilidades de modificação química, física ou genética (MALI et al, 2010; ROCHA et al, 2014).

Para fins de obtenção de biopolímeros, a literatura ressalta a importância de serem utilizados amidos contendo altos teores de amilose, pois estes contribuem para a resistência do filme, além de melhorar as propriedades de barreira de oxigênio, reduzir a solubilidade em água e temperatura de retrogradação e conferir propriedades mecânicas mais estáveis em umidades relativas altas comparadas com as de amido nativo (WOGGUM et al, 2014). Devido à sua linearidade, as moléculas de amilose, em solução, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (MALI et al, 2010). A estrutura ramificada da amilopectina, por sua vez, conduz a filmes com propriedades mecânicas baixas.

Pesquisas recentes têm demonstrado a importância do amido termoplástico (TPS) como novo material polimérico. Na sua forma nativa o amido não constitui um termoplástico. Para isso, é necessário que ocorra desestruturação granular com a consequente formação de uma fase contínua essencialmente amorfa e homogênea. Isso é conseguido através de uma combinação de energia mecânica, térmica e adição de plastificante. A partir daí o amido torna-se conhecido como amido termoplástico. Entretanto, o TPS possui algumas limitações: é solúvel em água, possui pouca resistência mecânica, baixa propriedade de barreira e elevada absorção de umidade que causa a aderência da superfície, o que limita sua faixa de aplicação (DANG & YOKSAN, 2015).

Uma opção para a melhoria dessas propriedades tem sido a produção de filmes compostos, com incorporação de outros materiais, como as fibras de celulose, quitosana e proteínas, que também são biodegradáveis (MORAES et al, 2014; FERREIRA et al, 2015; DANG & YOKSAN, 2015; ROCHA et al, 2014). De acordo com Silva (2012), os nanocompósitos preparados a partir de matrizes de polímeros naturais, como a metilcelulose, e incorporados de nanopreenchedores

AZEVEDO, L.C. de. et al..Propriedades do amido e suas aplicações em biopolímeros.

inorgânicos são materiais promissores, visto que estes também são biodegradáveis e podem favorecer as propriedades físicas dos biopolímeros (SILVA, 2012). O uso de preenchedores com dimensões nanométricas, obtendo nanocompósitos, tem demonstrado aprimorar as propriedades mecânicas dos biofilmes, além de melhorar o custo-benefício, visto que, o incremento das propriedades é obtido a concentrações muito baixas dos preenchedores.

Em uma patente depositada na Malásia, em 2012, os inventores afirmam ter conseguido excelente flexibilidade e elasticidade em filme de amido submetido à radiação gama na intensidade de 5 a 50 KGY (ZULKAFI& SARADA, 2012).

METODOLOGIA DE PROSPECÇÃO DO USO DE AMIDO EM BIOFILMES

Para esta prospecção, foi feito um levantamento de dados relacionados com número de artigos científicos e depósitos de patentes na área de uso de amido como material polimérico. Para isso, a busca foi realizada com publicações científicas (artigos, teses, etc.) encontradas no Portal de Periódicos CAPES, além dos bancos de dados de patentes do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), European Patent Office (EPO) e Oficina Española de Patentes y Marcas (LATIPAT), com o intuito de identificar o número máximo de patentes já concedidas ou não. A pesquisa foi realizada em junho de 2017.

O estudo de prospecção realizado nesta revisão foi feito utilizando palavras-chaves relacionadas com “amido”, “filme”, “amido termoplástico” e afins. Para isso, foi utilizada a tabela de escopo (Tabela 1). Todas as palavras utilizadas na busca foram também traduzidas para os idiomas ingles e espanhol.

RESULTADOS

A prospecção tecnológica consiste no mapeamento da evolução científica e tecnológica de determinado tema em estudo, cujas informações irão orientar a academia e a indústria na tomada de decisões sobre o que verdadeiramente possui potencial de mercado, e ajudar a prever as novas tendências (MAYERHOFF, 2008). O grande interesse desses setores pelo amido e seus derivados pode ser percebido pelo significativo número de publicações e patentes quantificadas na Tabela 1, e relacionadas ao seu uso em diversas áreas como alimentos, fármacos, têxtil, produção de papel, recuperação de óleo e, mais recentemente, como carga de material polimérico para embalagens biodegradáveis (DA RÓZ, 2004).

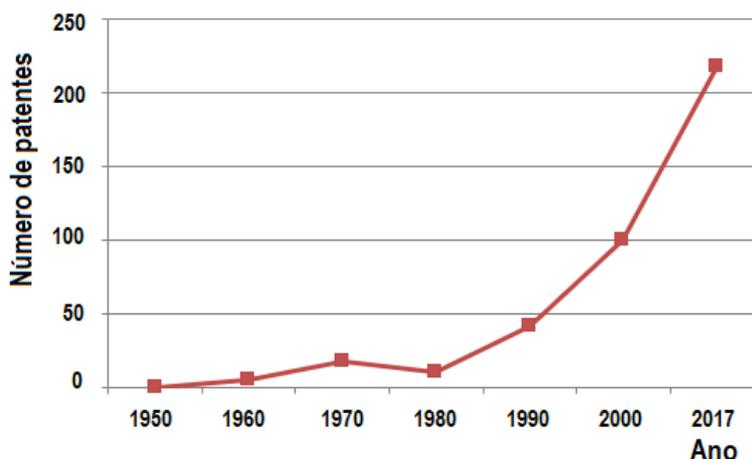
Tabela 1. Tabela de escopo da pesquisa de prospecção de artigos e patentes

Palavras-chave	Nº Artigos	Nº Patentes		
		INPI	EPO	LATIPAT
amido	366.267	379	10.000	1.539
biopolímero*	80.143	44	2.975	227
amido and polímero*	45.526	14	2	67
amido and filme*	30.584	10	487	16
amido and biodegradavel*	17.650	18	568	20
amido and polímero* and termoplástico*	4.667	1	112	5
amido and biodegradavel* and termoplástico*	3.466	5	93	3
amido and filme* and termoplástico*	2.758	1	19	3
amido and biopolímero*	8	0	10	2

amido and biopolímero* and termoplástico*	0	0	1	0
---	---	---	---	---

No final da década de 1960, as pesquisas se voltaram para a introdução de amido em matrizes poliméricas sintéticas, levando à obtenção de plásticos considerados biofragmentáveis, mas não totalmente biodegradáveis (GONTARD, 1995). O gráfico apresentado na Figura 1 mostra o crescimento do número de patentes depositadas, desde então, evidenciando a intensificação desse interesse a partir da década de 1990, quando o desenvolvimento de materiais termoplásticos passou a ser composto essencialmente por amido, envolvendo a adição de plastificantes e nanocompósitos para melhorar as propriedades mecânicas (MALI et al, 2010).

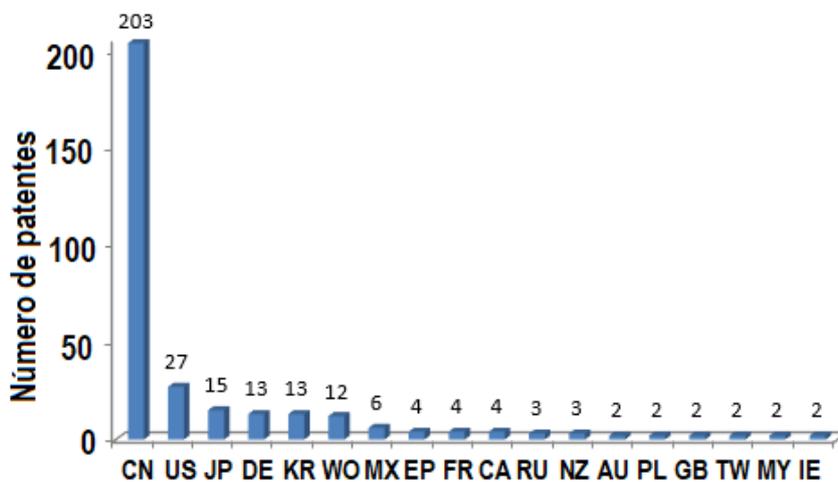
Figura 1. Evolução do número de depósitos de patentes relacionadas ao tema “amido and filme”



Fonte: Espacenet (2017)

Entre os países detentores da tecnologia de elaboração de biopolímeros a partir do amido, destacam-se a China, seguida pelos Estados Unidos e Japão. A China é atualmente a segunda maior economia mundial e maior produtora mundial de alimentos, incluindo milho e arroz, justificando o interesse do país pelo amido como matéria-prima para diversas finalidades. No período estudado (1950 a 2017), a China foi responsável pelo depósito de 203 patentes relacionadas com filmes de amido, liderando os países detentores desta tecnologia (Figura 2).

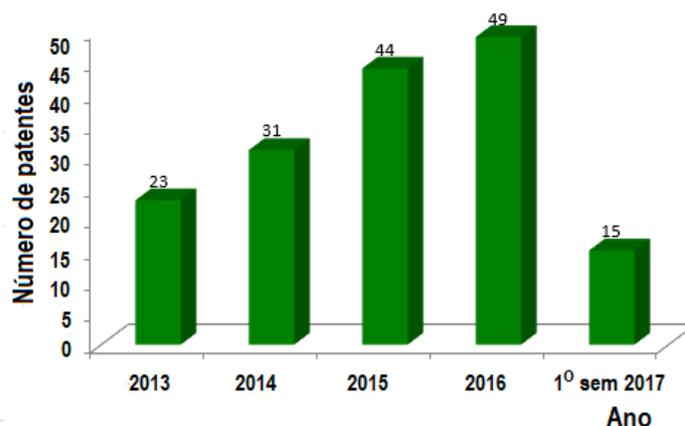
Figura 2. Número de depósitos de patentes, por países, relacionadas ao tema “amido and filme”



Fonte: Espacenet (2017)

Entre as patentes protegidas pelo país asiático, 80% delas foram desenvolvidas e depositadas nos últimos 5 anos (Figura 3). Os principais responsáveis pelo desenvolvimento das tecnologias que envolvem filmes de amido, na China, estão nos laboratórios de desenvolvimento tecnológico das indústrias e representam aproximadamente 77% destas tecnologias, enquanto 23% delas são desenvolvidas nas universidades.

Figura 3. Número de depósitos de patentes envolvendo polímeros de amido, depositadas na China nos últimos cinco anos



Fonte: Espacenet (2017)

Entre as empresas que figuram como titulares dessas patentes, destaca-se a AnHui Delin Environmental Protection Development Co., Ltd, empresa multi-industrial, com principal foco de fabricação em produtos plásticos biodegradáveis e produtos agrícolas. Esta empresa possui a propriedade intelectual da tecnologia básica sobre o plástico biodegradável à base de amido de milho, a partir do qual produz painéis descartáveis, talheres, bebidas e sacolas.

CONCLUSÕES

Nos últimos quinze anos observou-se um crescente aumento no número de estudos científicos e depósitos de patentes associados com o uso do amido em filmes biodegradáveis, sendo o maior número desses depósitos realizados a partir de 1990, quando foi intensificada mundialmente a preocupação ambiental. Tendo sido iniciadas as pesquisas nos Estados Unidos da América, desde 1966, o interesse pela aplicação desse carboidrato expandiu, principalmente, para países asiáticos como a China, que lidera atualmente o ranking entre os maiores países depositários de patentes relacionadas com esta tecnologia.

REFERÊNCIAS

ABDILLAH, H., CHABRAT, E., ROUILLY, A., RIGAL, L. Influence of citric acid on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends II. Barrier properties and water vapor sorption isotherms. **Industrial Crops and Products** v. 50, p.104–111, 2013.

DANG, K.M.; YOKSAN, R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v.115, p. 575-581, 2015.

AZEVEDO, L.C. de. et al..Propriedades do amido e suas aplicações em biopolímeros.

DA RÓZ, A. L.. Preparação e caracterização de amidos termoplásticos. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2004.171p.

FERREIRA, C. H.; PASSOS, E. F.; MARQUES, P. T. Caracterização espectroscópica e físico-química de filmes de blendas de amido e carboximetilcelulose. In: XI CONGRESSO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA 2015, Campinas. **Anais...** Campinas: UNICAMP, 2015.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 58, n. 1, p. 206-211, 1995.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A. A New Method for Free Fatty Acid Reduction in Frying Oil Using Silicate Films Produced from Rice Hull Ash, *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 77 (6), pp. 593-598, 2000.

MORAES, J.O.; RESZKA, A.; LAURINDO, J.B. Espalhamento e secagem de filme de amido-glicerol-fibrapreparado por “tape-casting”. **Pesq. Agropec. Bras. Brasília**, v. 49, n.2, p.136-143, fev. 2014.

MOREIRA, G.L. P.; VIANA, A.E.S; ANDRADE, A.C.B; CARDOSO, A.D.; SANTOS, V.S.;; LOPES, S.C.. Teores de amilose e amilopectina em genótipos de mandioca (*manihot esculenta crantz*). In: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE MANDIOCA, Salvador. 2013. **Anais...** Salvador: EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, 2013.

MEYERFORT, Z,D,V,L, Uma análise sobre os estudos de prospecção tecnológica, *Cadernos de Prospecção*, 1 (1), pp. 7-9, 2008.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, Propriedades e potencial de utilização. *Semina: Ciências Agrárias, Londrina*, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MIRI, N. E.; ABDELOUAHDI, K.; BARAKAT, A.; ZAHOUILY, M.; FIHRI, A.; SOLHY, A.; ACHABY, M.E. Bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals: Rheology of film-forming solutions, transparency, water vapor barrier and tensile properties of films. **Carbohydrate Polymers**, v. 129, p. 156-167, 2015.

OLIVEIRA, A.A.; REIS, R.C.; VIANA, E.S.; SANTOS,B.J.R.; JESUS, J.L.. Determinação dos teores de amilose e amilopectina do amido de bananas e plátanos. In: 10ª JORNADA CIENTÍFICA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, 10. Cruz das Almas. 2016. **Anais...** Cruz das Almas: EMBRAPA, 2016.

ROCHA, G. O.; FARIAS, M. G.; CARVALHO, C. W. P.; ASCHERI, J. L. R.; GALDEANO, M. C. Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. **Polímeros**, São Carlos, v. 24, n. 05, p. 587-595, 2014.

SHIRAI, M.A.; HAAS, A.; FERREIRA, G.F.; MATSUGUMA, L.S.; FRANCO, C.M.L.; DEMIATE, I.M. Características físico-químicas e utilização em alimentos de amidos modificados
AZEVEDO, L.C. de. et al..Propriedades do amido e suas aplicações em biopolímeros.

por tratamento oxidativo. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 27, n. 2, p. 239-247, abr./jun., 2007.

SILVA, I.R. Desenvolvimento e caracterização de filmes nanoestruturados de metilcelulose reforçados com montmorilonita e nanotubos de carbono, Dissertação de Mestrado, UFSC, 2012.

SLAVUTSKY, A. M.; BERTUZZI, M.A. Water barrier properties of starch films reinforced with cellulose nanocrystals obtained from sugarcane bagasse, *Carbohydrate Polymers*, 110, pp. 53-61, 2014.

VERSINO, F.; GARCIA, M. A. Cassava (*Manihot esculenta*) starch films reinforced with natural fibrous filler. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 305-314, 2014.

WOGGUM, T.; SIRIVONGPAISAL, P.; WITTAYA, T. Properties and characteristics of dual-modified rice starch based biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 67, p. 490-502, 2014.

ZULKAFI, G. B.; SARADA, I. Patente MY 142968. RADIATION CROSS-LINKABLE STARCH FILM COMPOSITION AND METHOD OF PREPARATION THEREOF, Malásia, 2012.