

UTILIZAÇÃO DA TERMOGRAVIMETRIA NA CARACTERIZAÇÃO DE AMIDO ANIÔNICO E DE SEUS HIDROLISADOS VIA PROCESSO ENZIMÁTICO A SEREM APLICADOS COMO TENSOATIVOS

*Ester P. dos Santos*¹, *Jayne C. S. Barboza*², *Rafael C. J. P. da Silva*³, *Maria Lúcia C. P. da Silva*⁴

¹ EEL/USP, Lorena, Brasil, eps@ppgem.eel.usp.br

² EEL/USP, Lorena, Brasil, jayne@dequi.eel.usp.br

³ EEL/USP, Lorena, Brasil, rafaelcaetano@dequi.eel.usp.br

⁴ EEL/USP, Lorena, Brasil, mlcaetano@dequi.eel.usp.br

Resumo

O amido, principal substância de reserva nas plantas superiores, é uma matéria-prima renovável, biodegradável, atóxica e um abundante polissacarídeo que desperta grande interesse como agente estabilizante. Entretanto, as aplicações dos amidos nativos são limitadas devido à sua instabilidade no armazenamento. Por isso, são necessárias modificações em sua estrutura para aumentar suas propriedades e aplicações como, por exemplo, sua atividade surfatante. Neste contexto, a proposta deste trabalho foi caracterizar o amido aniônico Superior 3050 e seus hidrolisados para aplicação como tensoativos em formulações de nanopartículas poliméricas. O amido foi hidrolisado via processo enzimático empregando-se um planejamento fatorial 2² com réplicas no ponto central e os amidos hidrolisados obtidos foram denominados AAAMM (amido aniônico de alta massa molar) e AABMM (amido aniônico de baixa massa molar). O comportamento térmico dos amidos foi verificado mediante análise termogravimétrica. A capacidade tensoativa dos amidos hidrolisados foi avaliada por testes de tensão superficial. As curvas TG mostram a atuação da enzima na despolimerização do amido Superior 3050 e os testes de tensão superficial estão em concordância com os resultados observados pelas curvas TG, confirmando a maior eficiência do AABMM.

Abstract

Starch, the main reserve substance in higher plants, is a renewable raw material, biodegradable, nontoxic and abundant polysaccharide that arouses great interest as a stabilizer. However, applications of native starches are limited due to its instability on storage. Therefore, it is necessary structural modifications to improve their properties and applications, for example, surfactant activity. In this context, the purpose of this work was to characterize the anionic starch Superior 3050 and and their hydrolysates as surfactants for use in polymeric nanoparticles formulations. The starch was hydrolyzed via enzymatic process employing a factorial design with 2² replicates at the central point and the hydrolyzed starches obtained were named AAAMM (anionic starch high molecular weight) and AABMM (anionic starch low molecular weight). The thermal behavior of starches was evaluated by thermogravimetric analysis. Testing surface tension assessed the surfactant ability of the hydrolyzed starches. TG curves show the activity of the enzyme in the depolymerization of starch Superior 3050 and testing of surface tension are in agreement with the results observed by the TG curves, confirming the higher efficiency of AABMM.

Key-words: starches, surfactants, surface tension, thermogravimetric.

1. INTRODUÇÃO

A presença de macromoléculas em dispersões coloidais pode fornecer tanto um efeito de estabilização quanto de desestabilização^[1]. Compostos de alta massa molecular, tais como os polissacarídeos podem proporcionar uma estabilização estérica em sistemas dispersos. Dentre os polissacarídeos existentes, o amido tem despertado um grande interesse como agente estabilizante. Um grande número de trabalhos aponta a atuação de amidos modificados como agentes tensoativos em sistemas dispersos, principalmente em emulsões^[1-5]. A modificação química dos amidos, por exemplo, pode fornecer uma atividade surfatante para estes componentes devido a introdução de grupos hidrofílicos em sua estrutura polimérica. Uma das técnicas de modificação química é o tratamento destes amidos com anidrido octenil succínico, obtendo assim os chamados amidos OSA^[6]. Esta modificação fornece um caráter anfífilico a molécula de amido e, conseqüentemente, propriedades ativas de superfície. Devido ao seu alto peso molecular e estrutura ramificada, o amido modificado adsorvido à interface é capaz de estabilizar emulsões e outros sistemas dispersos por impedimento estérico a baixas concentrações^[2]. Uma alternativa para que seja possível a adição de grandes quantidades de amidos modificados em um sistema emulsionado é o processo de hidrólise. Ou seja, tratamento químico ou enzimático o qual resulta em um fracionamento do polímero com liberação de moléculas menores^[7], podendo estas moléculas garantir a estabilidade coloidal em um sistema de emulsão.

A termogravimetria (TG), técnica termoanalítica baseada na variação de massa da amostra (perda ou ganho) em função do tempo (a uma temperatura constante) ou em função de uma temperatura programada, possui grande aplicação na caracterização de macromoléculas e polímeros devido a combinação de sensibilidade e robustez do ensaio. Com o aquecimento, é possível verificar alterações na massa dos materiais poliméricos, possibilitando estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante; a temperatura inicial de decomposição bem como a temperatura de máxima velocidade de decomposição; além de acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição^[8].

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento térmico dos amidos hidrolisados e relacionar tal comportamento com a redução da tensão superficial destes amidos, para aplicação em formulações de nanopartículas poliméricas.

2. MÉTODOS E MATERIAIS

2.1. Materiais

Para a hidrólise enzimática foram utilizados: amido modificado aniônico de mandioca, Superior 3050, com DS = 0,045 mol/mol, Novo Horizonte e enzima α -amilase (*Bacillus sp.*), Aquazym[®] 120L com densidade de 1,1 g/mL -Novozymes. Os amidos hidrolisados obtidos foram denominados como: Amido Aniônico de Alta Massa Molar (AAAMM) e Amido Aniônico de Baixa Massa Molar (AABMM).

2.2. Métodos

O amido modificado foi hidrolisado de acordo com procedimento descrito por Kühn e Schuhmacher^[9]. Neste procedimento foi empregado um planejamento fatorial 2² com réplicas no ponto central e variação dos fatores tempo de hidrólise e concentração da enzima^[10]. O amido aniônico de alta massa molar (AAAMM) foi obtido nas seguintes condições de hidrólise: 0,02 % m/m de enzima e 30 minutos de agitação. Já o amido aniônico de baixa massa molar (AABMM) apresenta as seguintes condições de hidrólise: 0,18 % m/m de enzima e 180 minutos de agitação. A hidrólise foi interrompida

com a adição de ácido acético glacial e, em seguida, os amidos foram purificados. Testes de tensão superficial foram realizados em um tensiômetro de anel 2-Hamburg 39 (Kruss) para determinação da capacidade tensoativa. Por fim, o comportamento térmico do amido modificado e seus hidrolisados foi avaliado por termogravimetria (TG), empregando-se uma termobalança TGA-50 (Shimadzu). As medidas foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento igual a 20 °C/min, desde a temperatura ambiente até 700 °C.

3. RESULTADOS

A curva TG do amido aniônico Superior 3050 (Fig. 1) apresenta três eventos, o primeiro ocorrendo da temperatura ambiente até 160 °C com uma perda de massa de 10 % proveniente da desidratação do amido com a maior velocidade de perda de massa a 65 °C. O segundo evento, no intervalo de 160 a 410 °C, com uma perda de massa de 59 % refere-se a decomposição, com a maior velocidade de perda de massa a 315 °C. O terceiro e último evento, ocorrendo de 410 a 560 °C, com uma perda de massa de 23 %, que denota a degradação, ocorre com a maior velocidade de perda a 471 °C.

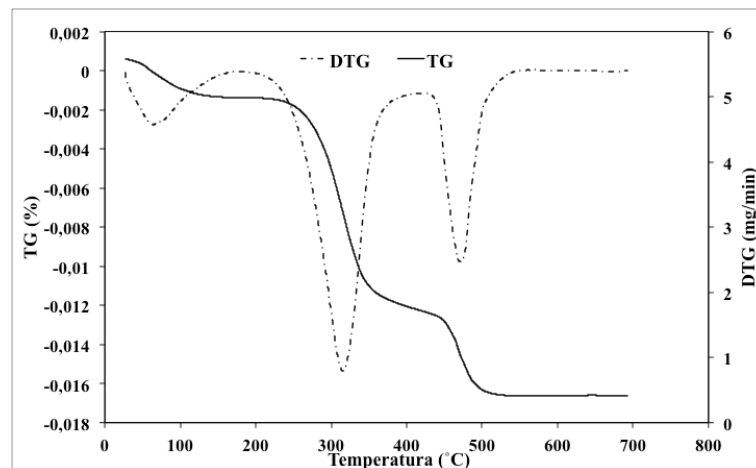


Fig. 1. Curva TG/DTG para o amido modificado Superior 3050.

A curva TG do amido aniônico de alta massa molar, AAAMM, (Fig. 2) apresenta quatro eventos distintos, o primeiro ocorrendo da temperatura ambiente até 180 °C, com uma perda de massa de 6 % proveniente da desidratação do amido, sendo que a maior velocidade de perda de massa, mostrada pela DTG, ocorre a 158 °C. O segundo evento, no intervalo de 180 a 290 °C, com uma perda de massa de 29 %, referente a despolimerização, ocorre com a maior velocidade de perda a 237 °C. O terceiro evento, de 290 a 440 °C, com uma perda de massa de 27 %, que denota a segunda despolimerização, a maior velocidade de perda de massa ocorre a 326 °C. O quarto e último evento, decorrente da degradação do amido, ocorre com a maior velocidade de perda a 573 °C, com 27 % de perda de massa. Já a curva TG do amido aniônico de baixa massa molar (AABMM) é apresentada na Fig. 3. Esta curva exhibe quatro eventos distintos, o primeiro ocorrendo da temperatura ambiente até 180 °C com uma perda de massa de 6 % proveniente da desidratação do amido, com a maior velocidade de perda ocorrendo a 163 °C. O segundo evento, no intervalo de 180 a 290 °C, com uma perda de massa de 28 % referente a despolimerização, ocorre com a maior velocidade de perda a 248 °C. O terceiro evento, de 290 a 420 °C, com uma perda de

massa de 30 % denota a segunda despolimerização e ocorre a maior velocidade de perda a 319 °C. Por fim, o quarto evento, decorrente da degradação do amido, com 28 % de perda de massa, a maior velocidade de perda ocorre a 519 °C.

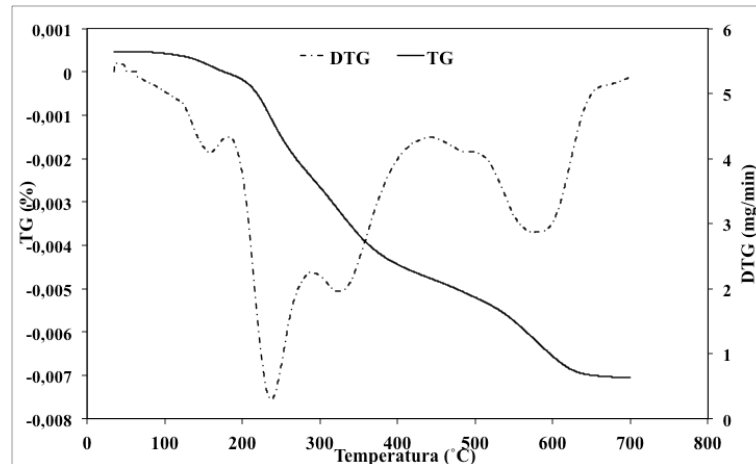


Fig. 2. Curva TG/DTG para o amido aniônico de alta massa molar (AAAMM).

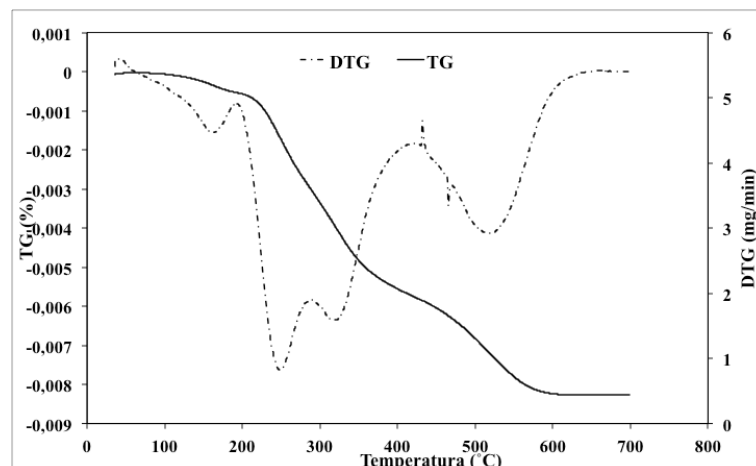


Fig. 3. Curva TG/DTG para o amido aniônico de baixa massa molar (AABMM).

Comparando-se a Fig. 1, Fig. 2 e Fig. 3 pode-se observar no intervalo de 100 a 400 °C a existência de eventos térmicos nos materiais hidrolisados em menores temperaturas do que o verificado para o Superior 3050, evidenciando a atuação positiva da enzima na despolimerização do amido. Verifica-se igualmente uma atuação não específica da enzima na despolimerização, evidenciada pelo aparecimento de três eventos nos materiais hidrolisados frente a um evento observado no Superior 3050, sugerindo a existência de famílias de massas molares diferentes. Comparando-se as Fig. 2 e Fig. 3, verifica-se que os eventos de despolimerização observados para o amido hidrolisado AABMM acontecem em uma faixa menor de temperatura e com o último evento acontecendo em uma temperatura mais baixa do que para o amido hidrolisado AAAMM, quando observadas as temperaturas de maior velocidade de perda. Tal observação permite sugerir uma menor dispersão das frações da despolimerização, com menor massa molar média global para o amido hidrolisado AABMM frente ao AAAMM.

Um dos parâmetros mais importantes para designar a aplicação de um determinado composto como agente tensoativo/emulsificante é sua tensão superficial. Pode-se dizer que a maioria das propriedades dos agentes tensoativos depende de sua capacidade em reduzir a tensão superficial da água. A Fig. 4a e 4b apresentam os gráficos de tensão superficial para os amidos AAAMM e AABMM, respectivamente.

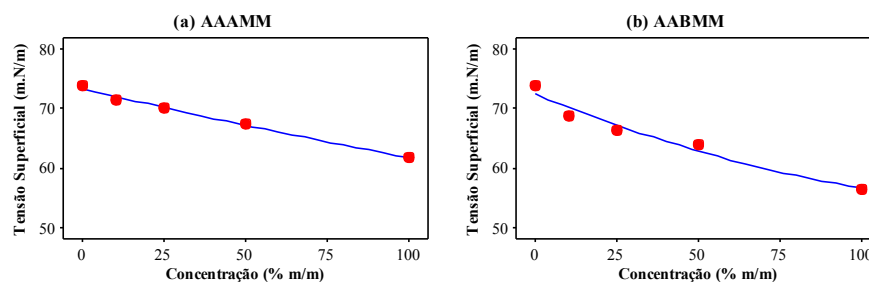


Fig. 4. Tensão superficial versus concentração da solução aquosa de amido hidrolisado para (a) amido aniônico de alta massa molar (AAAMM) e (b) amido aniônico de baixa massa molar (AABMM).

Os testes de tensão superficial evidenciam que o AABMM é mais eficiente do que o AAAMM quanto a redução de tensão superficial da água mesmo a baixas concentrações dos amidos hidrolisados em solução aquosa, sugerindo a existência de macromoléculas de menores massas molares. Tais resultados são concordantes com os observados pelas curvas TG dos amidos hidrolisados.

4. CONCLUSÕES

As curvas TG mostram que a enzima atuou positivamente na modificação dos amidos quanto à sua despolimerização. A maior eficiência foi observada nas condições do hidrolisado de baixa massa molar (AABMM) com 0,18 % m/m de enzima e 180 minutos de agitação. Os testes de tensão superficial mostram concordância com os resultados observados pelas curvas TG, confirmando a maior eficiência do AABMM.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo financiamento do projeto.

6. REFERÊNCIAS

1. Nilsson L, Bergenståhl B. Adsorption of hydrophobically modified starch at oil/water interfaces during emulsification. *Langmuir*. 2006;22:8770-6.
2. Tesch S, Gerhards C, Schubert H. Stabilization of emulsions by OSA starches. *J. Food Eng.* 2002;54:167-74.
3. Nilsson L, Bergenståhl B. Emulsification and adsorption properties of hydrophobically modified potato and barley starch. *J. Agri. and Food Chem.* 2007;55:1469-74, 2007.
4. Varona S, Martín A, Cocero MJ. Formulation of a natural biocide based on lavandin essential oil by emulsification using modified starches. *Chem. Eng. and Proces.* 2009;48:1121-28.



5. Yusoff A, Murray BS. Modified starch granules as particle-stabilizers of oil-in-water emulsions. *Food Hydro.* 2011;25:42-55.
6. Bhosale R, Singhal R. Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivative of waxy corn and amaranth starches. *Carbo. Polym.* 2006;66:521-27.
7. Sumerly R, Alvarez H, Cereda MP, Vilpoux OF. Hidrólise do amido. In: *Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuerosas Amiláceas Latino Americanas*. São Paulo: Fundação Cargill; 2003. pp. 376-449.
8. Canevarolo SVJ. Análise Térmica – Termogravimetria. In: *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber; 2007. pp. 209-28.
9. Kühn I, Schuhmacher R. Polymer dispersions containing starch. 6835767B2, 2004.
10. Santos EP. Avaliação de amidos hidrolisados, aniônico e catiônico, como tensoativos nas formulações de nanopartículas poliméricas para aplicação em filtros solares. 2011. 150 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.