

INVESTIGAÇÃO DO POTENCIAL DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS (NADES) COMO PLASTIFICANTES ALTERNATIVOS PARA MEMBRANAS À BASE DE AMIDO DE MILHO

Luísa Simões Casagrande

Rhaine da Silva dos Santos

Bianca Chieregato Maniglia

Rafael Martos Buoro

Instituto de Química de São Carlos

luisacasagrande@usp.br

Objetivos

O amido é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, sendo amplamente estudado para produção de membranas biodegradáveis [1]. No entanto, resulta em materiais rígidos, sendo necessário adicionar agentes plastificantes que agem quebrando as ligações intermoleculares entre as cadeias e, aumentando o volume livre, o que as torna mais flexíveis [2]. Diversos plastificantes têm sido estudados, com destaque o glicerol [3]. Neste cenário, os solventes eutéticos naturais profundos (NADES) têm sido apontados como potenciais plastificantes, uma vez que melhoram as propriedades mecânicas das membranas, reduzem recristalização do amido, são de baixo custo e produzidos a partir de compostos naturais seguros e provenientes de fontes renováveis [4]. Assim, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver membranas à base de amido de milho com o uso de NADES como agentes plastificantes em substituição ao glicerol, para trazer uma alternativa sustentável.

Métodos e Procedimentos

As membranas foram preparadas com o uso de amido de milho comercial (Ingredion®) e água

Milli-Q. Foram avaliadas três formulações: (1) glicerol como plastificante padrão; (2) NADES_AC (1:1 mol/mol de ácido láctico e cloreto de colina) e (3) NADES_UR (2:1 mol/mol de ureia com cloreto de colina). Todas as membranas foram preparadas na proporção de 5 g amido/100 g de solução (base seca) e 25 g plastificante/100 g amido. A solução de amido foi aquecida e agitada durante 30 minutos a 85 °C. Em seguida, o plastificante foi adicionado à solução e aqueceu-se o sistema por mais 15 minutos a 85 °C. As membranas foram depositadas em placas de Petri (0,15 g/cm²), secas em estufa (50°C e 30% UR). As membranas foram acondicionadas em dessecador (58% UR) por no mínimo 48 h e foram caracterizados em propriedades mecânicas (testes de tração em texturômetro), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), teor de umidade e solubilidade, e aspecto visual.

Resultados

Os filmes apresentaram aspectos bastante semelhantes, possuindo estrutura maleável, fácil de ser cortada e rasgada. A transparência das membranas variou, sendo com NADES mais opacas do que com glicerol.

A umidade não apresentou diferença significativa entre as membranas (~9%). A solubilidade apresentou diferenças significativas: a membrana com NADES_UR resultou em menor valor ($38\% \pm 3,8$), enquanto a com NADES_AL apresentou o maior valor ($45\% \pm 3,6$) que glicerol ($41\% \pm 0,8$).

Ao analisar a morfologia das membranas através do MEV (Figura 1), percebe-se que as membranas com glicerol e NADES_UR obtiveram resultados semelhantes, com superfícies mais homogêneas. Membranas com NADES_AL apresentou superfície menos uniforme, o que corroborou com os testes mecânicos, pois essa membrana apresentou maior resistência a quebra, maior rigidez e menor flexibilidade que as demais membranas.

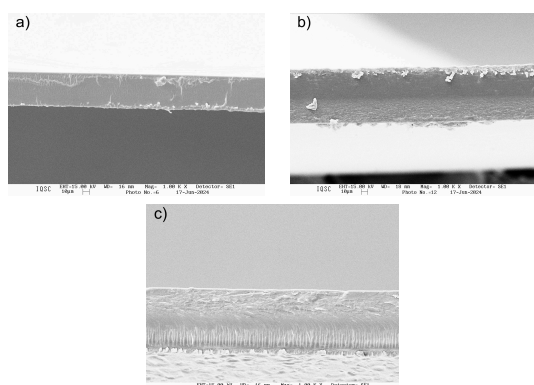


Figura 1: Resultado do MEV transversal das membranas. a) glicerol; b) NADES_UR; c) NADES_AL.

A análise de TGA apresentou que todas as membranas tiveram perda da massa inicial (~9%) em decorrência da perda de água ligada e livre em temperatura similar (~150 °C). No entanto, observou-se que a temperatura de decomposição da membrana com NADES_AL apresentou valor inferior (316 °C), enquanto com NADES_UR permitiu resultado superior (400 °C) ao glicerol (392 °C).

Esses resultados demonstram que a composição dos NADES tem interagido diferentemente com os polímeros de amido, amilose e amilopectina, resultando em diferentes propriedades nas membranas produzidas. NADES_UR podem estar

interagindo mais com os biopolímeros deixando a matriz mais coesa e com menos sítios livres para interagir com a água, de forma a resultar em materiais com propriedades térmicas e mecânicas superiores, e menor solubilidade e umidade, agindo mais como agente de reforço do que como um plastificante.

Conclusões

Foi possível concluir que os NADES de cloreto de colina com ácido láctico e ureia foram capazes de resultar membranas de amido de milho com diferentes propriedades em comparação do glicerol, com destaque para NADES com ureia que resultou em melhoria de propriedades térmicas e mecânicas, menor solubilidades e umidade, agindo como agente de reforço.

Agradecimentos

Agradeço ao IQSC e à USP pela oportunidade de realizar a pesquisa. Agradeço também à FAPESP (2017/13307-8; 2020/08727-0), CAPES e CNPQ.

Referências

- [1] SOUSA, A. S. B. DE et al. Natural deep eutectic solvent of choline chloride with oxalic or ascorbic acids as efficient starch-based film plasticizers. *Polymer*, v. 259, p. 125314, out. 2022.
- [2] MANIGLIA, Bianca C., et al. Which plasticizer is suitable for films based on babassu starch isolated by different methods?. *Food Hydrocolloids*, 2019, 89: 143-152.
- [3] LIM, Woo Su, et al. Heat-sealing property of cassava starch film plasticized with glycerol and sorbitol. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 26: 100556.
- [4] DE SOUSA, Alex Sandro Bezerra, et al. Natural deep eutectic solvent of choline chloride with oxalic or ascorbic acids as efficient starch-based film plasticizers. *Polymer*, 2022, 259: 125314.