UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ANIELLI DA SILVA FOREGATTI

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA UTILIZANDO SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO NATURAL

CAMPO MOURÃO 2023

ANIELLI DA SILVA FOREGATTI

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA UTILIZANDO SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO NATURAL

Biodegradable cassava starch films using natural deep eutectic solvent: obtainment and characterization

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Tecnólogo em Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Orientador(a): Prof.ª Dr.ª Mirela Vanin dos Santos Lima

CAMPO MOURÃO 2023



Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

ANIELLI DA SILVA FOREGATTI

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA UTILIZANDO SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO NATURAL

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Tecnólogo em Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 14/Junho/2023

Mirela Vanin dos Santos Lima (Orientadora) Doutorado em Engenharia Química Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Alberto Cavalcanti Vitório Doutorado em Agronomia Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Eliane Sloboda Rigobello Doutorado em Química Analítica e Inorgânica Universidade Tecnológica Federal do Paraná

> CAMPO MOURÃO 2023



AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela vida, por me guiar e me sustentar durante toda trajetória.

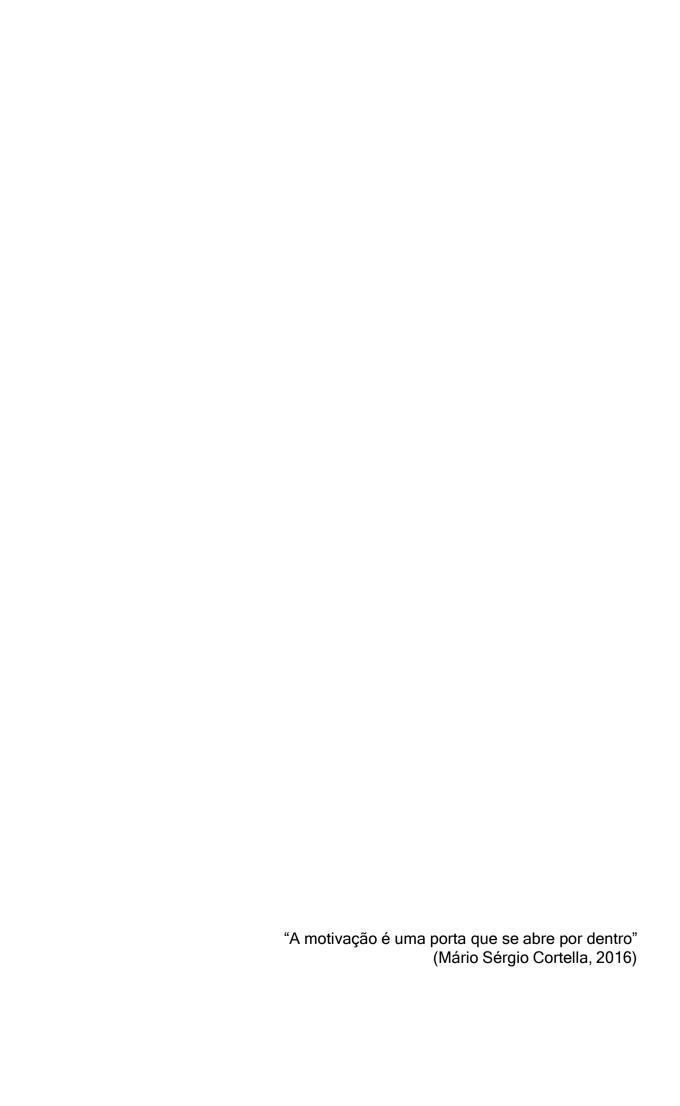
Agradeço aos meus pais Claudemir e Rosilene por todo o apoio, carinho, amor e compreensão. Por sempre acreditarem que posso alcançar todos os meus sonhos e objetivos. A minha querida irmã Giovana por toda ajuda, suporte e compreensão por todos os dramas, choros e momentos de frustações.

Agradeço a todos os meus professores por todos os ensinamentos durante a minha graduação e em especial a minha orientadora Prof.(a) Dr.(a) Mirela Vanin dos Santos Lima, pela paciência, dedicação e sabedoria com que me guiou nesta trajetória.

As minhas amigas que estiveram junto comigo durante toda essa jornada sempre me apoiando e me incentivando, muito obrigada pelas conversas, risadas e todos os momentos durante esses anos.

Meus agradecimentos aos estagiários e técnicas de laboratório da UTFPR- CM, por me auxiliarem sempre que necessitei.

Enfim, a todos os que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.



RESUMO

Pesquisas para a obtenção de plásticos biodegradáveis, originados de fontes naturais renováveis, têm crescido devido ao seu potencial de substituir os plásticos provenientes de fonte fóssil. Neste sentido, os solventes eutéticos naturais profundos, NADES, têm se apresentado como uma alternativa na obtenção de filmes de amido. Assim o objetivo desse trabalho foi produzir e caracterizar filmes de amido de mandioca fazendo a substituição parcial e total do glicerol, plastificante de uso comum, pelo NADES. Para tanto, um NADES utilizando cloreto de colina e ácido lático na proporção mássica 1:3 foi obtido, e então filmes de amido de mandioca contendo 70% em massa de amido e 30% em massa de plastificante foram preparados pelo método casting. Os filmes foram preparados com diferentes proporções em porcentagem mássica de NADES/Glicerol(GL), como plastificante: 0/100 (FGL), 25/75 (F25), 50/50 (F50), 75/25 (F75), e 100/0 (FNADES). Após o preparo dos filmes estes foram gramatura, umidade, caracterizados por espessura, solubilidade permeabilidade. A técnica casting para obtenção dos filmes de amido contendo NADES como plastificante se mostrou apropriada, os filmes obtidos com maiores teores de NADES apresentaram melhores resultados com menores valores para umidade (%) e permeabilidade ao vapor d'água, porém se mostraram mais quebradicos quando comparados aos filmes contendo apenas glicerol ou F25. com menor concentração de NADES. Portanto, conclui-se que o NADES utilizado, pode ter reagido com as cadeias poliméricas do amido (amilose e/ou amilopectina) resultando em cadeia polimérica mais fechada ou ainda com maior cristalinidade.

Palavras-chave: amido de mandioca; solvente eutético profundo natural; permeabilidade ao vapor d'água; filmes biodegradáveis.

.

ABSTRACT

Research for obtaining biodegradable plastics originating from renewable natural sources, has grown due to their potential to replace plastics from fossil sources. In this sense, the natural deep eutectic solvents, NADES, have been presented as an alternative to obtaining starch films. Thus, the aim of this work was to produce and characterize cassava starch films by partially and completely replacing glycerol, a commonly used plasticizer, with NADES. For this purpose, a NADES using choline chloride and lactic acid, 1:3 mass ratio, was obtained, then cassava starch films containing 70% by mass of starch and 30% by mass of plasticizer were prepared by the casting method. The films were prepared with different proportions in the mass percentage of NADES/Glycerol (GL) as plasticizers: 0/100 (FGL), 25/75 (F25), 50/50 (F50), 75/25 (F75), and 100/0 (FNADES). After preparing the films, these were characterized by thickness. grammage, moisture, solubility, and permeability. The casting technique for obtaining starch films containing NADES as a plasticizer proved to be appropriate, films obtained with higher NADES contents showed better results with lower values for moisture (%) and water vapor permeability but presented more brittle when compared with film containing only glycerol or F25, with a lower concentration of NADES. Therefore, it has been concluded that the NADES used may have reacted with the polymeric chains of starch (amylose and or amylopectin) provide a more closed polymeric chain or even with higher crystallinity.

Keywords: cassava starch; natural deep eutectic solvent; water vapor permeability; biodegradable films.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura quími	ca do ami	do, Amilose	(a) e aı	milopectina	(b). 14
Figura 2 - Diagrama de fases de uma mistura eutética1					16
Figura 3 - Foto das células contendo cloreto de cálcio e seladas com					
recortes dos filmes					21
Figura 4 - Fotos dos	filmes de	e amido: A	A-FGL	(100%GL),	B-F25
(25%NADES/75%GL),	C-F50	(50%NA	DES/50	%GL),	D-F75
(75%NADES/25%GL), E-FN	ADES (100	%NADES)			22

LISTA DE TABELAS

Tabela	1: P	roporções de	Glicerol (GL) e NADES para a preparação do	S
filmes				8
Tabela 2	2: Re	sultados das a	análises de gramatura e espessura dos filmes2	23
Tabela	3:	Resultados	das análises de umidade, solubilidade e	
permea	bilid	ade a vapor d'	'água2	24

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	12
2.1 Objetivo Geral	12
2.2 Objetivos Específicos	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 Amido de Mandioca	13
3.2 Filmes de amido	14
3.3 Solvente eutético profundo natural - NADES	15
4 METODOLOGIA	17
4.1 Materiais	17
4.2 Métodos	17
4.2.1 Preparação do NADES	17
4.2.2 Elaboração dos filmes de amido	18
4.2.3 Caracterização dos filmes	19
4.2.3.1 Espessura	19
4.2.3.2 <u>Gramatura</u>	19
4.2.3.3 <u>Umidade</u>	19
4.2.3.4 Solubilidade	
4.2.3.5 Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)	20
4.2.3.6 Análises estatísticas	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
5.1 Caracterização dos filmes de amido	22
5.1.1 Gramatura e Espessura	23
5.1.2 Umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água	24
6 CONCLUSÃO	25
REFERÊNCIAS	26

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, em todo o mundo se tem reconhecido a necessidade de reduzir a quantidade de materiais plásticos desperdiçados e descartados no meio ambiente (ROSA, 2001; SOARES, 2002; DA RÓZ, 2003). Visto que, as embalagens plásticas produzidas com polímeros convencionais de fonte petroquímica degradam- se muito lentamente no ambiente, pois são bastante resistentes às radiações, ao calor, ao ar, à água e ao ataque imediato de microrganismos. Logo esse fato produz problemas ambientais, já que a degradação desses materiais leva centenas de anos (ARVANITOYANNIS *et al.*, 1998; ROSA, 2001).

A elevada produção e utilização de plásticos, gera um grande volume de descarte, o qual usualmente é desorganizado, por falta de sistemas eficientes de coletas de lixo, bem como da conscientização da população e setores produtivos sobre os impactos ambientais (LANDIM *et al.*, 2016).

Neste sentido, o interesse em substituir as embalagens plásticas comuns por materiais biodegradáveis têm crescido. Várias pesquisas têm sido realizadas, tanto para descobrir novas matérias-primas para a produção de plásticos, como para aprimorar os aspectos das embalagens (SHIMAZU, MALI, GROSSMANN, 2007; BRITO, 2019). Os plásticos biodegradáveis, principalmente os originados de fontes naturais renováveis, são potenciais alternativas para a substituição de plásticos provenientes de fontes petrolíferas (SCHMIDT, 2006).

Assim, segundo Brito *et al.* (2011) biopolímeros são polímeros ou copolímeros gerados através de matérias-primas de fontes renováveis como milho, cana-de- açúcar, celulose, quitina, entre outros. São consideradas fontes renováveis aquelas que possuem ciclo de vida menor do que o de fontes fósseis como o petróleo. Tais plásticos com estruturas baseadas em polímeros naturais, se degradam mais rapidamente quando alocadas em ambientes biologicamente ativos (NASCIMENTO *et al.*, 2019).

O amido, após sua transformação em um material termoplástico, é considerado um polímero com alto potencial para este filme, principalmente no setor de embalagens, por características como: baixo custo, alta disponibilidade,

ser renovável e biodegradável (SCHMIDT, 2006). O grande desafio para o desenvolvimento de embalagens a partir do amido termoplástico é evitar a retrogradação, ou recristalização, do mesmo após seu processamento. A retrogradação representa mudanças estruturais causadas pela diminuição da concentração de água e manutenção de pequenas cadeias da amilopectina que permaneceram envoltas em uma espécie de "bola de gel" (JIANG *et al.*, 2020; MAIA, 2020). Assim, a retrogradação do amido, provoca alterações na sua cristalinidade e consequentemente no desempenho do material obtido (FARHAT; BLANSHARD; MITCHELL, 2020). Portanto, de acordo com Maia (2020) o emprego de solventes eutéticos profundos (DES) na obtenção de amido termoplástico é uma alternativa, visto que, tais solventes são agentes promissores para a modificação de materiais, como os polímeros naturais, em virtude das interações que são capazes de estabelecer com essas matrizes.

Desse modo torna-se interessante a utilização de solvente eutético profundo natural (NADES) para a obtenção de amido termoplástico, permitindo assim a avaliação de possível inibição ou diminuição da retrogradação do amido nos filmes plásticos produzido.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obtenção e caracterização de filme de amido de mandioca com substituição parcial ou total do plastificante glicerol por solvente eutético profundo natural (NADES).

2.2 Objetivos específicos

- Obter solvente NADES;
- Produzir filmes de amido com substituição parcial ou total do glicerol pelo NADES;
- Caracterizar os filmes de amido obtidos através da determinação de espessura, gramatura, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e

umidade;

Analisar os resultados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Amido de Mandioca

O Brasil é o segundo produtor mundial de mandioca e a relevância econômica dessa cultura vem crescendo devido aos processos que agregam valor ao seu beneficiamento, como por exemplo, sua utilização na obtenção de produtos biodegradáveis (ROCHA et al., 2014). É uma das principais culturas alimentares nos países tropicais tanto nutritivamente como economicamente pela extração do amido, do qual é composta majoritariamente (MOREIRA et al., 2013).

O amido é um homopolissacarídeo, ou seja, é um polissacarídeo constituído por moléculas de glicose unidas por ligações glicosídicas. Essa polimerização da glicose forma as moléculas amilose (20-30%) e amilopectina (70-80%) (CARGILL, 2015), dois tipos de polímeros com estruturas e funcionalidades diferentes, cujas proporções variam de acordo com a fonte de origem do amido (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

A amilose é um polímero linear, composto por unidades de D-glicose, conectadas por ligações glicosídicas do tipo α -(1 \rightarrow 4). A amilopectina, por sua vez, é altamente ramificada e possui cadeias de resíduos de D-glicose ligados entre si por ligações glicosídicas do tipo α -(1 \rightarrow 4) e ramificações em α -(1 \rightarrow 6), como pode ser observado na Figura 1 (ELLIS *et al.*, 1998).

A aplicação do amido na produção de filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes. A gelatinização é a transformação irreversível do amido granular em uma pasta viscoelástica, ocorrendo na presença de excesso de água e leva a destruição da cristalinidade e da ordem molecular do grânulo através do rompimento das ligações de hidrogênio que, inicialmente mantinham a integridade deste (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA,2010).

a)

Fonte: Corradini et al. (2005).

Figura 1 – Estrutura química do amido, a) Amilose, e b) Amilopectina.

3.2 Filmes de amido

Inúmeros estudos têm sido publicados sobre caracterização das propriedades funcionais de filmes a base de amido, principalmente porque o amido é uma matéria- prima abundante e disponível em todo o mundo, apresenta muitas possibilidades de modificação química, física ou genética e origina filmes e revestimentos resistentes (MALI *et al.*, 2004).

Casting film é uma técnica muito utilizada na fabricação de filmes biodegradáveis. Para a formação do filme é necessário que a macromolécula usada possua a capacidade de formar uma matriz contínua e coesa. O amido é uma das macromoléculas compatíveis com os requisitos para a realização da técnica. Para o amido a técnica acontece da seguinte forma, depois da gelatinização térmica dos grânulos imersos em grande quantidade de água, a amilose e a amilopectina se dispersam na solução e, no processo de secagem, elas se reorganizam, dando origem a uma matriz coesa e continua capaz de dar forma aos filmes. Α estrutura cristalina dos filmes amido, e consequentemente, propriedades mecânicas, são completamente as dependentes das condições de secagem destes. A umidade relativa dos filmes no processo de secagem também é um fator importante, filmes sob maiores umidades relativas constituem estruturas com maior grau de cristalinidade e maior teor de umidade residual, esta característica torna os filmes mais passíveis a alterações durante o seu o armazenamento e utilização (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Segundo Brito et al. (2011), os biopolímeros fabricados utilizando amido

apresentam potencial de substituição do polipropileno, poliestireno cristal e polietilenos de baixa e alta densidade, mas para isso, o amido deve ser modificado ou misturado a outros polímeros para aprimorar suas propriedades e diminuir sua sensibilidade a água. Por serem também pouco flexíveis e quebradiços, é necessária à adição de plastificante à matriz polimérica visando melhorar suas características de flexibilidade.

Os plastificantes como glicerol são capazes de garantir boa qualidade no plástico biodegradável a ser produzido. O plastificante é uma molécula pequena, de baixa volatilidade e de natureza química similar à do polímero usado na constituição do filme. Quando adicionado à solução filmogênica modifica a organização molecular da rede amilácea aumentando o volume livre na molécula. Essa ação do plastificante causa alterações no plástico biodegradável como o aumento de flexibilidade, extensibilidade e distensibilidade seguido por diminuição na resistência mecânica, temperatura de transição vítrea e barreira a gases e vapor de água, isso devido à higroscopicidade do plastificante e sua ação na quebra da rede amilácea aumentando assim as interações amidoplastificante que diminuem a densidade das interações e consequentemente a coesão da molécula (GROSSMAN, 2007).

Neste caso, o grande desafio para o desenvolvimento de embalagens a partir do amido termoplástico ainda é evitar a retrogradação, ou recristalização, do mesmo após seu processamento. A retrogradação representa mudanças estruturais causadas pela diminuição da concentração de água e manutenção de pequenas cadeias da amilopectina que permaneceram envoltas em uma espécie de "bola de gel" (JIANG et al., 2020; MAIA, 2020)

3.3 Solvente eutético profundo natural - NADES

A tecnologia verde busca preservar o meio-ambiente, substituindo solventes orgânicos comuns por outros solventes que apresentem baixa ou nenhuma toxicidade. Portanto, novos solventes ambientalmente aceitáveis estão sendo desenvolvidos, dando origem aos chamados solventes verdes (DAI *et al.*, 2013a, PAIVA *et al.*, 2014).

Os NADESs são constituídos por compostos naturais, encontrados como

metabólitos primários comuns de células vivas, tais como aminoácidos, açúcares, colina e alguns ácidos orgânicos, como ácido cítrico, ácido málico e ácido láctico (CHOI et al., 2011; DAI et al., 2013a; MULIA et al., 2015; GARCÍA et al., 2016). Todos esses compostos estão presentes em nossa alimentação diária em abundância, portanto possuem baixo custo, são sustentáveis e seguros por fazerem parte das funções celulares básicas (CHOI et al., 2011; DAI et al., 2013b, 2013a).

Geralmente são constituídos por um doador de ligações de hidrogênio e um receptor de ligações de hidrogênio, os quais possuem separadamente ponto de fusão mais alto do que quando estão misturados. Esse fenômeno dá origem ao chamado ponto eutético do solvente (SAVI, 2019), o qual pode ser observado na Figura 2.

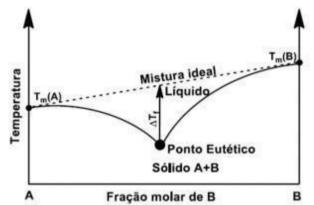


Figura 2 - Diagrama de fases de uma mistura eutética

Tm – Ponto de fusão e ΔTf – Diferença de temperatura entre os pontos de fusão teóricos e da mistura real.

Fonte: Maia (2020).

A formação dos NADES se dá devido à ligação de hidrogênio dos precursores, juntamente com interações intermoleculares envolvendo Van der Waals e forças eletrostáticas. Possuem como vantagens biodegradação, baixa toxicidade, sustentabilidade e uma síntese mais simples quando comparada a outros solventes (SANTANA *et al.*, 2019).

Os NADES são obtidos a partir da síntese de dois ou mais componentes em determinadas composições. Ao misturar os componentes nas composições estabelecidas e testadas, os componentes devem ser levados a agitação constante em banho termostático até a formação de uma substância homogênea

sem cristais (SAVI et al., 2019).

A partir de 2004 houve um crescimento significativo em relação ao número de publicações sobre NADES, sobretudo estudos sobre a caracterização das suas propriedades físico-químicas. Zdanowicz, Spychaj (2011) foram pioneiros no uso do NADES baseados em colina como solventes e/ou agentes plastificantes para o desenvolvimento de filmes a partir de matrizes de amido, os quais apresentaram resultados tão promissores que os tornaram alvo de várias pesquisas na última década. De fato, os NADESs são agentes promissores para a modificação de materiais, como os polímeros naturais em virtude das interações que são capazes de estabelecer com essas matrizes (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

O amido de mandioca (Pinduca) foi adquirido no mercado local de Campo Mourão e foi utilizado como a base para a obtenção de filmes de amido termoplástico. O glicerol (Alphatec) empregado como plastificante para o controle, foi disponibilizado pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – CM, bem como os reagentes que foram utilizados para a obtenção do NADES, o ácido láctico (Sigma-Aldrich) e o cloreto de colina (Sigma-Aldrich).

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação do NADES

O NADES foi preparado utilizando Cloreto de Colina (CIC) e Ácido Lático (AcLa) na proporção mássica 1:3.

O solvente foi preparado seguindo metodologia proposta por Bubalo *et al.* (2016). Para tanto, em balança analítica (Bioscale) os reagentes para a combinação foram pesados em frasco de vidro com tampa, na proporçãomássica definida. Na sequência a mistura foi acondicionada na incubadora

shaker com agitação orbital (TE-4200/Tecnal) com agitação de 170 rpm à 55 °C por 24h, até a obtenção de uma solução homogênea. Após o preparo, a mistura eutética foi resfriada em temperatura ambiente, identificada e armazenada em dessecador até uso.

4.2.2 Elaboração dos filmes de amido

Para a obtenção dos filmes de amido foram preparadas soluções aquosas na concentração 4,82% (m/v), desta massa empregada 70% foram referentes ao amido de mandioca e 30% ao plastificante. Assim, inicialmente o amido foi disperso em água destilada, e então sob agitação magnética a mistura foi aquecida até 90°C, esta temperatura foi mantida por 10 min, para a gelatinização do amido. Em seguida, após o resfriamento até 60°C, foram adicionados os 30% de plastificante, glicerol e ou NADES nas proporções apresentadas na Tabela 1, então procedeu-se a homogeneização e colocou-se a solução filmogênica em um banho de ultrassom (Solar) por 15 minutos para que ocorresse a degaseificação. Após preparo, a solução filmogênica foi vertida em formas de silicone e secas em estufa com circulação de ar (marca Cinlab) a 35° C por aproximadamente 48h. Para o preparo do filme padrão foi empregado apenas o glicerol como plastificante.

Tabela 1- Proporções de Glicerol (GL) e NADES para a preparação dos filmes.

NADES (%) (m/m) 0	Glicerol (%) (m/m)
0	400
	100
25	75
50	50
75	25
100	0
	75

Fonte: Autoria própria (2022)

Após secagem os filmes foram armazenados em dessecador até caracterização.

4.2.3 Caracterização dos filmes

4.2.3.1 Espessura

Dos filmes produzidos, foram cortadas 3 amostras de cada formulação em tamanhos de 2x2 cm, e mediu-se a espessura de 3 pontos aleatórios com a utilização de um micrometro digital da marca Pantec. Foi calculada a média de espessura de cada amostra, para se obter melhor resultado (BEHRENCHEN, 2014).

4.2.3.2 Gramatura

A análise de gramatura foi realizada em triplicada, através da metodologia proposta por Sarantópoulos (2002). Um recorte com área de 2 cm² do filme foi pesado em uma balança analítica (Bioscale), para determinação de massa. Assim, a gramatura (g/cm²) foi calculada através da Equação 1.

$$G = \frac{P}{A} \tag{1}$$

Sendo: G = gramatura (g/ cm⁻²);

P = massa do filme (g);

 $A = \text{área do filme (cm}^2).$

4.2.3.3 Umidade

Através da metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), o teste de umidade foi realizado em cadinhos de porcelana que foram secos à 105 °C por 2 horas em estufa (marca Cinlab). Após a secagem, os mesmos resfriaram em dessecador, então as amostras em triplicatas, foram adicionadas no cadinho e realizou a pesagem em balança analítica (Bioscale). Então, os cadinhos com as amostras foram colocados em estufa (marca Cinlab) à 105 °C por 24 horas,

seguindo-se o resfriamento em dessecador, e posteriormente pesados na mesma balança. O cálculo da porcentagem de umidade foi realizado conforme equação 4.

$$Umidade (\%) = \frac{A - B}{C} * 100 \tag{2}$$

Sendo: A = massa inicial (cadinho + amostra) (g),

B = massa final (cadinho + amostra seca) (g),

C = massa da amostra inicial (g).

4.2.3.4 Solubilidade

Como descrito por Maia (2020), a solubilidade dos filmes em água foi realizada em triplicata, onde as amostras foram cortadas em 2x2 cm e secas a 50°C por aproximadamente 2 horas, em seguida pesadas (w₁) em balança analítica (Bioscale). As amostras foram então colocadas em erlenmeyer contendo 50mL de água destilada e colocadas na incubadora *shaker* (NT715/Nova técnica) sob agitação constante de 50 rpm, por aproximadamente 24 horas, em temperatura ambiente. Em seguida, realizou a filtração e o resíduo sólido foi seco à 105 °C por 24 horas em uma estufa com circulação de ar (marca Cinlab), então após a secagem os resíduos das amostras foram pesados (w₂) em balança analítica (Bioscale). Foi utilizada a equação 3 para quantificar o grau de solubilidade em água (S) juntamente com os valores iniciais.

$$S = \frac{(w_1 - w_2)}{w_1} * 100 \tag{3}$$

4.2.3.5 Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)

O teste de permeabilidade ao vapor d'água foi realizado de acordo com Mohan *et al.* (2018), com adaptações. Recortes circulares dos filmes foram utilizados para selar um buraco no topo de células contendo aproximadamente 1/3 do volume da célula de cloreto de cálcio anidro previamente seco, como pode

ser visto pela Figura 3. Então as células, em triplicata foram pesadas em balança analítica (Bioscale) e colocadas em dessecador à 25 °C com UR de 58 ± 2 %, obtida por solução saturada de cloreto de sódio e controlada utilizando termohigrômetro digital (HT-750/Instrutherm), durante 10 dias. Durante este período foram realizadas pesagens diárias das células. A permeabilidade ao vapor de água foi calculada por meio da equação 4.

$$WVP = \frac{\Delta m. \, l}{\Delta t. \, A. \, \Delta P} \tag{4}$$

Onde: $\Delta m \Delta t$ =quantidade de água absorvida pela amostra por tempo (g/s); l= espessura do filme (μm); A= área da superfície de contato da amostra (m^2); ΔP =é a diferença de pressão de vapor de água entre os dois lados do filme (Pa), obtido conforme equação 5.

$$\Delta P = \frac{\Delta RH}{100}. Pvapsat \tag{5}$$

Onde: P _{vapsat} (pressão de vapor saturado da água pura) é igual 3160 Pa a 25°C, e ΔRH é o gradiente de umidade relativa entre a célula e os arredores (MOHAN *et al.* 2018). Para estimar a inclinação do gráfico (g/s) foi utilizada uma regressão linear.

Figura 3- Foto das células contendo cloreto de cálcio e seladas com recortes dos filmes



Fonte: Autoria própria (2022).

4.2.3.6 Análises estatísticas

Os resultados obtidos foram analisados quanto à variância (ANOVA) a 95% de significância e os resultados que apresentaram diferença significativa entre os tratamentos foram diferenciados pelo teste de Tukey. Para esta análise foi utilizado o programa Excel.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

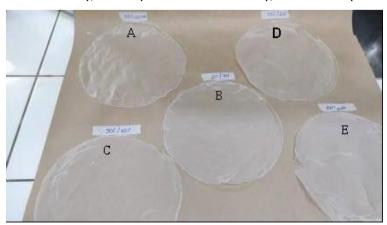
5.1 Caracterização dos filmes de amido

Os filmes produzidos foram observados visualmente e as suas imagens estão apresentadas na Figura 4.

Como pode ser observado na Figura 4 todas as amostras apresentaram a mesma coloração e aparência homogênea, indicando que a técnica *casting film* foi adequada para a obtenção dos filmes.

Ao manusear os filmes pôde-se observar que as amostras F75 e F50 apresentaram característica mais rígida, enquanto as amostras F25 e FGL demonstraram maior flexibilidade, e a amostra FNADES apresentou característica quebradiça, sugerindo maior rigidez. Essa observação sugere que quanto mais NADES mais rígida é a amostra.

Figura 4 - Fotos dos filmes de amido: A-FGL (100%GL), B-F25 (25%NADES/75%GL), C-F50 (50%NADES/50%GL), D-F75 (75%NADES/25%GL), E-FNADES (100%NADES).



Fonte: Autoria própria (2022).

5.1.1 Gramatura e Espessura

A Tabela 2 apresenta os resultados de gramatura e espessura dos filmes obtidos.

Tabela 2 - Resultados das análises de gramatura e espessura dos filmes.

Filmes	Gramatura (g/cm²)	Espessura (mm)	
FGL	0,0578±0,0043a,b	0,7187±0,1369ª	
F25	$0,0532{\pm}0,0006^{b}$	$0,1506{\pm}0,0066^{b}$	
F50	0,0633±0,0010a	$0,7198\pm0,0068^a$	
F75	0,0413±0,0005°	$0,7097\pm0,0064^a$	
FNADES	0,0557±0,0012b	$0,1479\pm0,0032^{b}$	

Médias seguidas por letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Fonte: Autoria própria (2022).

Analisando os resultados de espessura (mm) observa-se que as amostras FGL, F50 e F75 não diferem entre si ao nível de 5 % significância, mas diferem das amostras F25 e FNADES, as quais não diferem entre si ao nível de 5 % significância. A espessura dos filmes variou de 0,1479 a 0,7198 mm, essa diferença pode ter ocorrido em função da má distribuição da solução filmogênicas nas fôrmas de silicone, pela viscosidade da solução ou ainda devido ao desnivelamento das bandejas da estufa utilizada. Segundo Moraes (2009) a espessura interfere diretamente nas propriedades mecânicas de filmes flexíveis, sendo determinante para o desempenho desses materiais nos equipamentos de conversão, nas máquinas de acondicionamento. Logo a uniformidade da espessura no processo de obtenção de filmes se torna importante.

A gramatura, variou de 0,0413 a 0,0633 g/cm² podendo-se pela Tabela 2 verificar que as amostras FGL, F50 não diferem estatisticamente entre si, assim como as amostras FGL, F25 e FNADES, sendo que a amostra F75 difere de todas as outras ao nível de 5 % significância. Desta forma, pode-se inferir que existe diferença significativa entre alguns tratamentos assim como observado para espessura. A gramatura também deve se apresentar o mais uniforme possível por todo o filme e entre os filmes, visto que, esta propriedade interfere nas propriedades mecânicas e de barreira dos filmes, assim como a espessura.

5.1.2 Umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água

Os resultados de umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água (PVA) dos filmes estudados estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3- Resultados das análises de umidade, solubilidade e permeabilidade a vapor

u agua				
	Filmes	Umidade (%)	Solubilidade (%)	PVA (g/dia.m.Pa)
	FGL	31,9500±5,4933a	1,4423±0,0021b	6,39x10 ⁻⁵ ±7,48x10 ⁻⁶ b
	F25	$22,1100\pm1,358^{a,b}$	$1,4553\pm0,0039^{a,b}$	1,40x10 ⁻⁴ ±1,95x10 ⁻⁵ a
	F50	$24,1900\pm3,6662^{a,b}$	1,4617±0,0024a	7,20x10 ⁻⁵ ±1,91x10 ⁻⁵ b
	F75	15,9900±1,6354b	$1,4557\pm0,0073^{a,b}$	5,92x10 ⁻⁵ ±1,11x10 ⁻⁵ b
	FNADES	16,9700±3,4078b	$1,4507\pm0,0056^{a,b}$	1,40x10 ⁻⁵ ±2,77x10 ⁻⁶ c

Médias seguidas por letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Fonte: Autoria Própria (2023).

Analisando os resultados de umidade (%) na Tabela 3, observa-se que as amostra FGL, F25 e F50 não apresentam diferença significativa estatisticamente entre si, assim como as amostras F25, F50, F75 e FNADES. O valor de umidade variou de 15,9900% na amostra F75 até 31,9500% na amostra FGL, sendo possível identificar decréscimo no valor da umidade em função do aumento da concentração de NADES como plastificante dos filmes.

Em relação a análise de solubilidade podemos observar que as amostras F25, F50, F75 e FNADES não diferem entre si ao nível de 5 % de significância, assim como as amostras FGL, F25, F75 e FNADES, já a FGL difere da amostra F50. Para Mali, Grossmann e Yamashita, (2010), é importante analisar a umidade e a atividade de água na formação de filmes biodegradáveis, visto que, o amido apresenta natureza hidrofílica, o que o torna susceptível a alterações de umidade, podendo ser prejudicial no ponto de vista microbiológico.

A permeabilidade ao vapor de água é uma propriedade muito importante para a futura aplicação dos filmes, porém, ela não é restritiva, por exemplo, no ramo alimentício, filmes com alta permeabilidade podem não ser utilizados para embalar alimentos desidratados, mas atuam muito bem como embalagens em frutos e hortaliças (GALDEANO, 2007). A difusão da água se dá nas regiões amorfas do amido, onde as cadeias estão mais afastadas ou através de espaços vazios formados pela movimentação da cadeia polimérica (DIAS, 2008).

Sendo a PVA definida como a quantidade de umidade que passa através de uma área unitária de material por unidade de tempo (GALINDEZ et. al., 2019). Os resultados de PVA dos filmes variaram de 1,40x10-5 a 1,40x10-4 g/dia.m.Pa, os valores FGL, F50 e F75 não diferem entre si ao nível de 5 % de significância, já a amostra F25 e a amostra FNADES apresentam diferença significativa ao nível de 5% com todas as demais amostras. A amostra FNADES apresenta a menor taxa de PVA quando comparada com todas as demais amostras, sugerindo a possibilidade de que o NADES tenha interferido de forma positiva na permeabilidade ao vapor de água, assim como no resultado de umidade ondeesta amostra também mostrou um valor baixo. Tais resultados sugerem que o NADES pode ter contribuído para deixar a rede polimérica mais fechada, ou ainda mais cristalina, evitando assim a passagem do vapor d'água.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho pode-se dizer que a técnica *casting film* para obtenção de filmes de amido com a substituição parcial ou total do glicerol pelo NADES se mostrou viável.

Os filmes contento maiores concentrações de NADES mostraram resultados interessantes em relação a umidade e permeabilidade ao vapor de água, quando comparados ao filme preparado apenas com glicerol como plastificante. Porém ao manusear estes filmes com maiores teores de NADES observou-se que eles ficaram quebradiços, ou seja com propriedade mecânicas inferiores, assim pode-se concluir que o NADES utilizado, contendo cloreto de colina e ácido lático, pode ter reagido com as cadeias poliméricas do amido (amilose e/ou amilopectina) resultando em cadeia polimérica mais fechada ou ainda com maior cristalinidade. Essa conclusão demonstra a necessidade da realização de análises mais específicas para verificar tais hipóteses.

REFERÊNCIAS

ARVANITOYANNIS, I *et al.* Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, p. 89-104, 1998. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861798000162?via%3Di hub. Acesso em 10 mar 2023

BEHRENCHEN, L. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis de amido incorporados com zeólita**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia de Alimentos) – Curso de Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014. Disponível em: http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/6537. Acesso: 8 out. 2022.

BRITO, G. F. *et al.* Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, jan. 2011. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/289427889_Biopolimeros_polimeros_biode gradaveis e polimeros verdes. Acesso: 20 out. 2022.

- BRITO, J. H. Produção e caracterização estrutural, morfológica e térmica de filmes biodegradáveis utilizando amido de caroço de abacate (Persea americanaMill) e bagaço de mandioca (Manihot esculenta Crantz), 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos Área de concentração
- Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa-UEPG, Ponta Grossa, 2019. Disponível em: https://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/2788. Acesso em 10 mar 2023

BUBALO, M. C. *et al.* Green extraction of grape skin phenolics by using deep eutectic solvents. **Food Chemistry**, v. 200, p.159-166, 2016. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814616300449. Acesso em: 12 nov. 2022.

CORRADINI, E. *et al.* Estudo Comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 4, p. 268-273, 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000400011. Acesso: 11 jan 2023

CHOI, Y. H. *et al.* Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in 79 Understanding Cellular Metabolism and Physiology? **Plant Physiology**, v. 156, n. August, p. 1701-1705, 2011. Disponível em: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21677097/ - PubMed (nih.gov) Acesso: 11 jan 2023

DAI, YUNTAO *et al.* Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. **Analytica Chimica Acta**, v. 766, p. 61-68, 2013a. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.019 Acesso: 11 jan 2023

DAI, Y. *et al.* Ionic liquids and deep eutectic solvents in natural products research: Mixtures of solids as extraction solvents. **Journal of Natural Products**, v. 76, n. 11, p. 2162-2173, 2013b. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/np400051w# Acesso: 11 jan 2023

DA RÓZ, A. L. O futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis. **Polímeros:**

- **Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 4-5, 2003. Disponível em: https://www.scielo.br/j/po/a/mqYvxq6zqFMGkhvWDQPkGyy/?format=pdf&lang=pt, Acesso em: 10 mar 2023
- DIAS, A. B. **Desenvolvimento e Caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz**, 2008. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico (CTC). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008. Disponível em: https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/92138. Acesso em: 17mai. 2023
- ELLIS, R. P. *et al.* Starch Production and Industrial Use. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 77, n. 3, p. 289-311, 1998. Disponível em: https://www.scirp.org/pdf/AJPS_2014032416220749.pdf.Acesso em: 29 ago. 2022.
- FARHAT, I. A., BLANSHARD, J. M. V., MITCHELL, J. R. The retrogradation of waxy maize starch extrudates: Effects of storage temperature and water content. **Biopolymers**, v. 53, n. 11, p. 411-422, mar. 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0282(20000415)53:53.0.CO;2-M. Acesso: 20 out. 2022.
- GALDEANO, M. C. Filmes e laminados biodegradáveis de amido de aveia com diferentes plastificantes, produzidos por casting e extrusão, 2007. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2007. Disponível em: http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000123259. Acesso em: 17 mai.2023
- GARCÍA, A. *et al.* Extraction of phenolic compounds from virgin olive oil by deep eutectic solvents (DESs). **Food Chemistry**, v. 197, p. 554-561, 2016. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814615301308 Acesso em: 25 abr. 2023.
- GALINDEZ, A. *et al.* Characterization of ulluco starch and its potential for use in edible films prepared at low drying temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, p. 143-150, jul. 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.074. Acesso em: 25 abr. 2023.
- IAL INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed., p. 1020. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. Disponível em: http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/analisedealimentosial 2008.pdf. Acesso em: 12 nov. 2022.
- JIANG, T. *et al.* Starch-based biodegradable materials: challenges and opportunities. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, p. 8-18, jan. 2020. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S254250481930051X?via%3Dihu. Acesso em: 31 out. 2022.

LANDIM, A. P. M. *et al.* Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, v. 26, p. 82-92, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1590/0104-1428.1897. Acesso em 26 out. 2022.

MAIA R. Novos solventes eutéticos profundos baseados no núcleo benzalcônio e sua aplicação na formulação de filmes biodegradáveis. 2020. Trabalho de

Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2020. Disponível em: https://repositorio.ufpb.br/ispui/handle/123456789/17719. Acesso em: 2 nov. 2022.

MALI S., GROSSMAN M.,V, YAMASHITA F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências, Agrárias**, Londrina, , v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010. Disponível em: https://www.redalyc.org/pdf/4457/445744095013.pdf Acesso em: 2 nov 2022

MALI, S. *et al.* Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 129-135, 2004. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861704000244. Acesso em: 10 mar 2023.

MOHAN, C. *et al.* Effect of film constituents and different processing conditions on the properties of starch based thermoplastic films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 2001-2016, dez. 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.161. Acesso: 2 nov. 2022.

MORAES, J. O. Propriedades de Filmes de Amido Incorporados de Nanoargilas e Fibras de Celulose. 2009. Dissertação (Mestrado) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009. Disponível em: https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/92616. Acesso em: 2 fev. 2023

MOREIRA, G. et al. Teores de amilose e amilopectina em genótipos de mandioca (Manihot esculenta Crantz). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MANDIOCA. 15., 2013, Salvador. [...]. Salvador: CBM: Embrapa, 2013. 1 CDROM. Disponível em: embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/977446/teores-de-amilose-e-amilopectina-em-genotipos-de-mandioca-manihot-esculenta-crantz. Acesso em: 2 nov. 2022.

MULIA, K. et al. Selected natural deep eutectic solvents for the Extraction of α -mangostin from mangosteen (garcinia mangostana l.) Pericarp. International Journal of Technology, v. 7, p. 1211-1220, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/288857269_Selected_Natural_Deep_Eutectic _Solvents_for_the_Extraction_of_a-Mangostin_from_Mangosteen_Garcinia_mangostana_L_Pericarp Acesso em: 2 fev. 2023

NASCIMENTO, V. A. *et al.* Monitoramento tecnológico e científico da utilização de biopolímeros em embalagens alimentícias. **Revista Científica Semana Acadêmica**, v. 164, p. 1-17, 2019. Disponível em: https://cupdf.com/document/monitoramento-tecnolgico-e-cientfico-da-utilizao-de-utilizados-por.html?page=2 Acesso em: 2 nov 2022

PAIVA, A. *et al.* Natural Deep Eutectic Solvents-Solvents for the 21st Century. **Green Chemistry**, v. 2, p. 1063-1071, 2014. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/sc500096j Acesso em 26 out. 2022.

ROCHA, G. O. *et al.* Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 587-595, out. 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1590/0104-1428.1355. Acesso em: 31 out. 2022.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades

mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 82-88, 2001. Disponível em:

https://www.scielo.br/j/po/a/wMpqyMVfGvnw7VWJCFLY86F/?format=pdf&lang=pt. Acesso em 31 out 2022.

SANTANA, A. P. R. *et al.* Sustainable synthesis of natural deep eutectic solvents (NADES) by different methods. **Journal of Molecular Liquids**, v. 293, p. 1-6, nov. 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111452. Acesso em: 20 out. 2022.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação das propriedades**. Campinas: CETEAI/ITAL, 2002.

SAVI L. Desenvolvimento de solventes eutéticos naturais profundos (nades) e o estudo de suas propriedades físico-químicas, térmicas e reológicas. 2019. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019. Disponível em: https://hdl.handle.net/1884/61414. Acesso em: 20 out. 2022.

SCHMIDT, V. C. R. **Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir da fécula de mandioca, calcário e fibra de celulose**, 2006. Dissertação de mestrado em Engenharia de Alimentos pela Universidade federal de Santa Catarina- UFSC. Florianópolis, 2006. Disponível em:

https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/88318. Acesso em: 20 out 2022

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificantes e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Ciências Agrárias**. Londrina/PR, v. 28, nº 1, p. 79-88, jan./mar. 2007. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/285287883_Antiplasticizing_effect_of_glycerol_and_sorbitol_on_the_properties_of_cassava_starch_Films. Acesso em: 10 mar 2023.

SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 11060-11082, 2014. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr300162p. Acesso em: 17 mar. 2023.

ZDANOWICZ, M.; SPYCHAJ, T. Ionic liquids as starch plasticizers or solvents. **Polimery**, v. 56, n 11-12, p. 861-864, 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/262377036_lonic_liquids_as_starch_plastic izers_or_solvents. Acesso em: 17 mar. 2023.