



Obtenção e caracterização de filmes de amido de mandioca utilizando solvente eutético profundo natural (NADES) de cloreto de colina e ácido cítrico

Obtaining and characterizing cassava starch films using natural deep eutectic solvent (NADES) of choline chloride and citric acid

Talita Vergel da Silva Vasconcelos¹, Emilli Fernanda Cruz de Oliveira², Mirela Vanin dos Santos Lima³

RESUMO

Para diminuir o impacto ambiental causado pelas embalagens plásticas, a sociedade vem pesquisando cada vez mais sobre a substituição desses materiais. Nesta perspectiva, este trabalho tem como objetivo obter e caracterizar filmes de amido de mandioca empregando NADES (Solventes Eutéticos Profundos Naturais) de cloreto de colina (CIC) e ácido cítrico (AcC) como plastificante. Para tanto, foram preparados 2 NADES CIC:AcC 1:2 e CIC:AcC 1:3 os quais foram usados para preparar filmes de amido pelo método casting. Também foi preparado um filme padrão usando glicerol (GI) como plastificante. Os filmes obtidos foram caracterizados por espessura, gramatura, umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água (PVA). Os resultados mostraram que não houve diferença significativa entre os valores obtidos para as análises de espessura, umidade, solubilidade e PVA, mas como os desvios padrões das análises para o filme padrão se mostraram muito altos tornando os resultados inconclusivos sugere-se mais estudos sobre o uso deste NADES como plastificante, pois analisando os números percebe-se uma tendência de melhora nas propriedades de barreira dos filmes com NADES.

PALAVRAS-CHAVE: Ácido cítrico; Amido de mandioca; Cloreto de colina; Retrogradação; Solvente eutético profundo natural.

ABSTRACT

To reduce the environmental impact caused by plastic packaging, society has been increasingly researching the replacement of these materials. In this perspective, this study aims to obtain and characterize cassava starch films using Natural Deep Eutectic Solvents (NADES) of choline chloride (CIC) and citric acid (AcC) as plasticizers. To do so, two NADES CIC:AcC 1:2 and CIC:AcC 1:3 were prepared and used to prepare starch films through the casting method. A standard film was also prepared using glycerol (GI) as a plasticizer. The obtained films were characterized for thickness, grammage, moisture content, solubility, and water vapor permeability (WVP). The results showed that there was no significant difference between the values obtained for thickness, moisture content, solubility, and WVP analyses. However, as the standard film's standard deviations were very high, making the results inconclusive, further studies on the use of these NADES as plasticizers are suggested. Analyzing the numbers, one can perceive a trend of improvement in the barrier properties of the films with NADES.

KEYWORDS: Citric acid; Cassava starch; Choline chloride; Retrogradation; Natural deep eutectic solvent.

INTRODUÇÃO

¹ Bolsista (utfpr – cm). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil. E-mail: talitavasconcelos@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 1410069032349785.

² Aula voluntária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil. E-mail: emillioliveira@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 5629319711459774.

³ Docente nos Cursos de Tecnologia em Alimentos, Engenharias de Alimentos e Engenharia Química no Departamento Acadêmico de Alimentos e Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil. E-mail:mvanin@utfpr.edu.br. ID Lattes: 8238389800294077.



Devido ao aumento da quantidade de resíduos inorgânicos derivados do petróleo acumulados no meio ambiente, pesquisas vêm sendo realizadas para desenvolver e produzir materiais que sejam ecologicamente corretos e biodegradáveis (MOLIN, 2022). Podendo-se destacar estudos sobre filme de amido de mandioca para substituir as embalagens plásticas não biodegradáveis (SCHMITT et al., 2015).

O amido é um material barato, de fácil acesso e processamento, biodegradável, com grande disponibilidade, com a possibilidade de ser transformado em um produto biodegradável, é encontrado em diversos alimentos o que o torna interessante promissor para a finalidade desejada (SCHMITT et al., 2015).

Devido às propriedades físico-químicas e funcionais do amido é possível fabricar géis e filmes, ele possui uma estrutura molecular com cadeias lineares de amilose (ligações glicosídica alfa -1,4) e amilopectina (cadeia ramificada formada por ligações glicosídica alfa - (1,4) e alfa - (1,6)). Em função do arranjo químico do amido, ele é considerado um material semicristalino no qual as partes lineares da amilopectina têm um formato helicoidal dupla que estabiliza dos grupamentos hidroxila pelas ligações de hidrogênio (SOUZA; ANDRADE, 2000).

Para se obter um produto termoplástico homogêneo, polimérico e essencialmente amorfo, o amido junto com a água é aquecido para destruir a sua estrutura semi-cristalina que tem como consequência a transformação do amido granular em um pasta viscoelástica, esse é o processo de gelatinização, pois os seus grânulos incham irreversivelmente devido a difusão e absorção de água nas regiões amorfas e a quebra das ligações de hidrogênio (MAIA, 2020; MOLIN, 2022; SCHMITT et al., 2015). Contudo, depois dessa etapa quando a temperatura do amido diminui ele sofre a retrogradação, na qual as moléculas do amido se reorganizam pelas ligações de hidrogênio formando um material frágil, opaco e quebradiço (MOLIM, 2022). Por este motivo plastificantes são utilizados com o intuito minimizar a retrogradação melhorando as características físico mecânicas do material obtido (SCHMITT et al., 2015).

Segundo Savi (2019), muitos plastificantes são tóxicos ao meio ambiente e necessitam de descarte adequado, por isso os solventes verdes em especial os Solventes Eutéticos Profundos Naturais (NADES) tem despertado interesse para atuar como plastificante na obtenção de amido termoplástico, visto que os NADES são obtidos a partir de compostos naturais presentes nas células vivas e de plantas como ácidos orgânicos, aminoácidos, cloreto de colina, glicerol, ácido cítrico, entre outros.

Para obter os NADES combina-se pelo menos dois componentes um doador e um receptor de ligações de hidrogênio, ou ainda que se estabelece entre os componentes forças eletrostáticas e interações do tipo Van der Waals. Quando os componentes são combinados o NADES resultante apresenta ponto de fusão menor do que os componentes separados, caracterizando o ponto eutético do solvente (SAVI, 2019).

Neste cenário apresentado, o presente trabalho teve como objetivo preparar filmes de amido de mandioca empregando NADES de cloreto de colina e ácido cítrico como plastificantes, e para caracterizar os filmes obtidos comparando com filme padrão preparado utilizando glicerol como plastificante.

METODOLOGIA

PREPARAÇÃO DO NADES



Foram preparados dois NADES, com cloreto de colina (CIC) (Sigma-Aldrich) e ácido cítrico (AcC) (Alphatec) nas proporções mássicas de 1:2 e 1:3, então denominados CIC:AcC 1:2 e CIC:AcC 1:3. Então os reagentes foram pesados em balança analítica (Bioscale), em seguida o ácido cítrico foi solubilizado em água destilada, para utilizar a menor quantidade de água para essa solubilização empregou-se o coeficiente de solubilidade do ácido cítrico em água, então os reagentes foram inseridos em frasco de vidro com tampa e colocados em agitador tipo shaker (Tecnal TE-4200) a 55°C e 180 rpm por 24 horas para garantir a homogeneização. Após isso, os NADES foram armazenados em um dessecador.

ELABORAÇÃO DOS FILMES DE MANDIOCA

Foram preparados 3 filmes de amido de mandioca dois com os NADES e um com glicerol como plastificante (filme padrão), como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 – Filmes de amido de mandioca com diferentes plastificantes

Filme	Plastificante
FGI	Glicerol
FCIC:AcC 1:2	NADES CIC:AcC 1:2
FCIC: AcC 1:3	NADES CIC:AcC 1:3

Fonte: Elaborado pelos autores (2023)

Para a obtenção dos filmes de amido de mandioca foram preparadas soluções aquosas na concentração 4,82% (m/v), na qual 70% da massa era amido de mandioca (Pinduca) e 30% de plastificante (glicerol ou NADES). O primeiro passo foi colocar o amido de mandioca (5,061 g) em um bquer com 150 mL de água destilada, e levá-los ao agitador magnético (IKA C-MAG HS-7) com aquecimento para a temperatura chegar a 80°C e manter por 15 minutos, e assim gelatinizar o amido.

Em seguida, em banho com água fria temperatura foi baixada para 60°C para adicionar os 30% de plastificantes, glicerol ou NADES. Posteriormente, a solução filmogênica obtida foi colocada em um banho ultrassom (Elmasonic P/ELMA) por 24 minutos para realizar a degaseificação, após esse tempo a solução foi vertida em forma de silicone com identificação e seca em uma estufa com circulação de ar (Nova ética) a 35°C por cerca de 4 a 6 dias. Por fim, os filmes foram guardados envoltos em papel manteiga (Térmica-embalagens) e colocados em um dessecador para posterior caracterização.

CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA

Espessura: Utilizou um micrometro digital (Pantec) para medir em 3 pontos diferente (no meio, no canto superior e inferior) 5 amostras de 2 cm² dos filmes produzidos.

Gramatura: Foram utilizadas as mesmas amostras para realizar a análise de gramatura, primeiro as amostras foram pesadas 3 vezes e em seguida calculou-se a média para dividi-lo pela sua área, como pode ser observado na equação 1.



$$G = \frac{p}{A} \quad (1)$$

onde: G= gramatura (g.cm⁻²); p= massa da amostra (g); A= área da amostra (cm²)

Umidade: Após a análise de gramatura as amostras foram colocadas em uma estufa de circulação de ar (Nova ética) por 24 horas a 105°C, em seguida alocadas em dessecador para resfriar e depois foram pesadas (w1) para serem calculados junto com o peso que foi obtido pela gramatura (w0) como demonstrado pela equação 2 (MAIA, 2022).

$$U = \frac{w0 - w1}{w0} \times 100 \quad (2)$$

Solubilidade: Após o teste de umidade as amostras secas com peso w1 foram colocadas em Erlenmeyers com 50 mL de água destilada e alocadas em uma incubadora com agitação orbital Shaker (Tecnal TE-4200) por 24 horas com 65 rpm e 25°C. Após este período as amostras foram retiradas da água e secas em estufa de circulação de ar (Nova ética) a 105°C durante 24 horas, resfriadas em dessecador e pesadas em balança analítica (Bioscale) para obter a massa (w2), por fim foi calculado a solubilidade pela equação 3 (MOLIN, 2022).

$$S = \frac{w1 - w2}{w1} \times 100 \quad (3)$$

Permeabilidade a vapor d'água (PVA): Recortes circulares dos filmes de amido foram utilizados para tampar um buraco nas tampas de frascos de vidro contendo cerca de 1/3 de seu volume de cloreto de cálcio anidro previamente seco. Posteriormente, os frascos de vidro âmbar foram pesados e colocados em um dessecador com umidade relativa de 68%, obtida através de uma solução saturada de cloreto de sódio, e controlada por termohigrômetro digital. Pelo período de 10 dias, os frascos foram pesados 3 vezes a cada 24 horas, e por fim, a PVA foi calculada pela equação 4 (MOHAN, 2018).

$$PVA = \frac{\Delta m \cdot l}{A \cdot \Delta t \cdot \Delta p} \quad (4)$$

Sendo: $\Delta m/\Delta t$ = ganho de massa de umidade por unidade de tempo (g/h); A = área da amostra circular (m²); l= espessura da amostra (μm); Δp = diferença de pressão de vapor de água entre os dois lados do filme (Pa), calculado pela equação 5.

$$\Delta p = \frac{\Delta RH}{100} \cdot P^{vap.sat.} \quad (5)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados de espessura e gramatura estão demonstrados na Tabela 2, podendo-se observar que as espessuras dos filmes não apresentaram diferença significativa entre si sugerindo uniformidade na distribuição da solução filmogênica colocada nas formas de silicone, resultado contrário é verificado para gramatura o filme padrão FGI apresentou menor gramatura em relação aos filmes com NADES, estes últimos não diferiram entre si em relação á gramatura. A espessura e a gramatura são propriedades importantes já que interferem nas propriedades mecânicas de filmes flexíveis e na barreira, afetando o desempenho dos filmes (MORAES, 2009).

Tabela 2 – Espessura e da gramatura dos filmes obtidos.



Filme	Espessura (mm)	Gramatura (g.com ⁻²)
FGI	0,113 ^a ±0,045	0,0186 ^a ±0,00013
FCIC:AcC 1:2	0,120 ^a ±0,012	0,0285 ^b ±0,00056
FCIC:AcC 1:3	0,145 ^a ±0,002	0,0300 ^b ±0,00152

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

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Os resultados da umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água dos filmes obtidos.

Filme	Umidade (%)	Solubilidade (%)	PVA (g/dia.m.Pa)
FGI	10,3867 ^a ±1,3525	57,3823 ^a ±10,4241	5,0345x10 ^{-10a} ±2,7397x10 ⁻¹⁰
FCIC:AcC 1:2	3,6218 ^a ±0,4652	48,1313 ^a ±3,0103	4,1440x10 ^{-11a} ±2,5954x10 ⁻¹¹
FCIC:AcC 1:3	3,9642 ^a ±0,3465	50,0615 ^a ±4,4004	6,9972x10 ^{-12a} ±2,5755x10 ⁻¹²

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

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Analisando a Tabela 3 observa-se que os filmes não apresentam diferença significativas entre si para a umidade, solubilidade e PVA. Porém o desvio padrão observado, para as 3 análises, para o filme FGI é relativamente grande quando comparado aos demais filmes, sugerindo algum erro de análise, ou que o filme FGI se apresentava menos uniforme que os demais. Neste sentido, é possível observar que os filmes com NADES apresentaram valores menores para umidade, solubilidade e permeabilidade quando comparado o FGI, sugerindo assim que o NADES de CIC:AcC pode ser capaz de melhorar as propriedades de barreira ao vapor d'água e proporcionar uma menor hidrofiliabilidade ao filme.

CONCLUSÃO

Como conclusão deste trabalho pôde-se verificar a necessidade em realizar mais pesquisas em relação a produção de filmes de amido de mandioca utilizando NADES de cloreto de colina e ácido cítrico como plastificante, pois os resultados não foram conclusivos, mas sugerem que o NADES CIC:AcC apresenta potencial para ser empregado como plastificante.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

Agradecimentos



Gostaria de agradecer a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Campo Mourão pela bolsa e a orientadora Mirela Vanin Santos Lima.

REFERÊNCIAS

MAIA R. A. **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/jspui/handle/123456789/17719>. Acesso em: 3 jun. 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: 20 jul. 2023.

MOLIN, B. D. **Obtenção e caracterização de filmes de amido termoplástico (TPS) adicionado de nanocelulose pela técnica casting film utilizando solvente natural eutético (NADES)**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de alimentos) - Universidade Federal Tecnológica do Paraná, Campo Mourão, 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 ago. 2023.

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: 6 abr. 2023.

SCHMITT, H. *et al.* Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 364–372, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2014.09.004>. Acesso em: 17 abr. 2023.

SOUZA, R. C. R; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho: polímeros. **Ciência e Tecnologia**. São Paulo, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/wzqcGt865V6Fxy3DHGGMyywN/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 01 maio 2023