



## Obtenção e caracterização de filme de amido de mandioca utilizando cloreto de colina e glicerol como solvente eutético profundo natural (NADES)

### Obtaining and characterizing cassava starch film using choline chloride and glycerol as Natural Deep Eutetic Solvent (NADES)

Emilli Fernanda Cruz de Oliveira<sup>1</sup>, Talita Vergel da Silva Vasconcelos<sup>2</sup>, Mirela Vanin dos Santos Lima<sup>3</sup>

#### RESUMO

Neste estudo, investigou-se a aplicação de NADES de cloreto de colina (CLC) e glicerol (GL) como agente plastificante para melhorar as propriedades de filmes de amido de mandioca, com o objetivo de promover soluções mais sustentáveis na indústria de embalagens. Para tanto dois NADES de CLC:GL foram preparados na concentração mássica 1:2 e 1:3. Então 3 filmes de amido foram preparados pelo método *casting* utilizando 30% em massa de plastificante, que foram: NADES CLC:GL 1:2; NADES CLC:GL 1:3; e glicerol (filme padrão). Os filmes foram analisados por espessura, gramatura, umidade, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor d'água (PVA). Os filmes de amido com NADES exibiram uniformidade na espessura e gramatura, bem como menores teores de umidade e de PVA em comparação com o filme padrão. Essas descobertas ressaltam o potencial dos NADES como plastificantes para aprimorar as características dos filmes de amido, oferecendo alternativas ecologicamente corretas às embalagens plásticas convencionais, com benefícios para a sustentabilidade ambiental.

**PALAVRAS-CHAVE:** amido de mandioca; cloreto de colina; embalagens biodegradáveis; permeabilidade ao vapor d'água; solvente eutético profundo natural (NADES).

#### ABSTRACT

In this study, we investigated the application of Choline Chloride (CLC) and glycerol (GL) deep eutectic solvents (NADES) as plasticizing agents to enhance the properties of cassava starch films, with the aim of promoting more sustainable solutions in the packaging industry. To do so, two CLC:GL NADES were prepared at mass ratios of 1:2 and 1:3. Subsequently, three starch films were prepared using the casting method with 30% mass of plasticizer, which were: NADES CLC:GL 1:2, NADES CLC:GL 1:3, and glycerol (standard film). The films were analyzed for thickness, basis weight, moisture content, water solubility, and water vapor permeability (WVP). Starch films with NADES exhibited uniform thickness and basis weight, as well as lower moisture and WVP values compared to the standard film. These findings highlight the potential of NADES as plasticizers to enhance the characteristics of starch films, offering environmentally-friendly alternatives to conventional plastic packaging, with benefits for environmental sustainability.

**KEYWORDS:** cassava starch; choline chloride; biodegradable packaging; water vapor permeability; natural deep eutectic solvent (NADES).

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o avanço tecnológico tem impulsionado um aumento significativo na produção e consumo de produtos industrializados, muitos dos quais requerem

<sup>1</sup> Voluntária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campo Mourão, Paraná, Brasil. Email: emillioliveira@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 5629319711459774.

<sup>2</sup> Bolsista da UTFPR. Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campo Mourão, Paraná, Brasil. E-mail: talitavasconcelos@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 1410069032349785.

<sup>3</sup> Docente orientadora. Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campo Mourão, Paraná, Brasil. Email: mvanin@utfpr.edu.br. ID Lattes: 8238389800294077.



embalagens primárias, secundárias e terciárias. No entanto, essa crescente utilização de embalagens plásticas, compostas por polímeros derivados do petróleo, tem contribuído para a geração de resíduos sólidos e para impactos ambientais adversos (LANDIM, 2016).

Embora os plásticos tenham vantagens como baixo peso, custo acessível, resistência mecânica e flexibilidade, eles também apresentam desvantagens, incluindo sua não biodegradabilidade, emissão de gases poluentes na produção e dependência de recursos não renováveis (OLIVEIRA, 2012). Em resposta a esses desafios, busca-se alternativas sustentáveis, como os biopolímeros

Os biopolímeros são polímeros derivados de fontes renováveis, como milho, cana-de-açúcar e amido. Entre eles, o amido se destaca como um material promissor devido à sua abundância na natureza e às suas características termoplásticas (BRITO *et al.*, 2011). No entanto, um desafio crucial é evitar a retrogradação do amido após o processamento, o que afeta suas propriedades (JIANG *et al.*, 2020).

Para melhorar as propriedades dos filmes à base de amido, pesquisadores têm explorado a incorporação de nanopartículas de celulose, conhecidas como nanocristais de celulose. Além disso, agentes plastificantes tradicionais, como água e glicerol, têm sido substituídos por alternativas, como líquidos iônicos (ILs) e solventes eutéticos profundos (DES), para evitar a recristalização do amido durante o armazenamento (BRODNJAK, 2017).

Nesse cenário, pesquisas têm sido direcionadas para o uso de solventes eutéticos profundos como aditivos promissores na busca por aprimorar as propriedades físico-químicas dos filmes de amido. A produção de filmes de amido com NADES combina as propriedades do solvente com a versatilidade do amido, possibilitando obter filmes com características únicas, como maior resistência mecânica, melhor deformação, viscosidade e carga eletrostática (CAZÓN *et al.*, 2017).

Uma característica distinta dos solventes eutéticos profundos é sua grande variação de propriedades físico-químicas, que podem ser ajustadas conforme a natureza dos reagentes presentes e as necessidades de aplicação. Essa flexibilidade torna os NADES ideais para dissolver biopolímeros em temperaturas relativamente baixas, ampliando as possibilidades de produção de filmes de amido (MAIA, 2020).

Os NADES são constituídos por metabólitos primários presentes em células vivas, como aminoácidos, açúcares, colina e ácidos orgânicos, como o ácido cítrico, málico e lático. Esses solventes têm a capacidade de solubilizar uma ampla variedade de compostos polares e apolares, incluindo macromoléculas como proteínas e polissacarídeos. Sua relevância na biossíntese e armazenamento de metabólitos celulares insolúveis em água é notável, assim como seu papel na proteção de organismos em situações de escassez de água (MOLIN, 2022).

Essa ampla capacidade de solubilização se deve à estrutura dos NADES, que apresentam significativa polaridade. Além disso, eles demonstram estabilidade térmica, baixa volatilidade e baixo ponto de fusão, características vantajosas para processos químicos. Os NADES são obtidos por meio da síntese de dois ou mais componentes em composições específicas, oferecendo uma ampla variedade de possibilidades para aplicação (ANDRADE, 2020).

Uma das aplicações mais destacadas dos NADES é na produção de filmes de amido, um material versátil e empregado em embalagens, revestimentos e materiais biodegradáveis (CAMPAGNER *et al.*, 2014).



Além dos benefícios ambientais, a produção de filmes de amido com NADES pode promover novas perspectivas econômicas e tecnológicas, promovendo a sustentabilidade ao mesmo tempo que atende às demandas do mercado por materiais inovadores e ecologicamente corretos. Dessa forma, a contribuição dos solventes eutéticos naturais profundos para a indústria de filmes de amido destaca-se como uma oportunidade de avançar em direção a um futuro mais sustentável.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes de amido foram produzidos utilizando o amido de mandioca da marca Pinduca, adquirido em um mercado localizado no município de Campo Mourão. A UTFPR disponibilizou os reagentes necessários para a preparação do NADES e dos filmes de amido, sendo eles glicerol (Alphatec) e cloreto de colina (Sigma-Aldrich).

### ELABORAÇÃO DO NADES

Dois NADES foram preparados, utilizando cloreto de colina (CLC) e glicerol (GL) nas proporções mássicas de CLC:GL 1:2 e 1:3. O procedimento incluiu a pesagem precisa dos reagentes, que foram combinados em frascos de vidro âmbar com tampa. Esses reagentes foram agitados em uma incubadora com agitação orbital 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

Os filmes de amido foram preparados pela técnica *casting*, para tanto soluções aquosas contendo 4,82% (m/v) foram preparadas, desta concentração mássica 70% era de amido de mandioca e 30% de plastificante, glicerol para o filme padrão e NADES CLC:GL 1:2 ou NADES CLC:GL 1:3 para os filmes em estudo.

O processo envolveu a gelatinização do amido, aquecendo-o a 80°C por 15 minutos após ser misturado com água destilada. Após a gelatinização, a temperatura foi reduzida para 60°C, permitindo a adição do plastificante (glicerol ou NADES). A solução resultante foi degaseificada em banho ultrassom por 24 minutos.

Posteriormente, a solução filmogênica obtida foi despejada em formas de silicone, identificadas, então procedeu-se à secagem em uma estufa com circulação de ar a 35°C por cerca de 4 a 6 dias. Os filmes obtidos foram armazenados em dessecador para futura caracterização.

### CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA

A espessura dos filmes foi medida em cinco amostras de 2 cm<sup>2</sup> cada utilizando um micrômetro digital Pantec. As medições foram realizadas em três pontos diferentes de cada amostra, calculando a média da espessura.

A gramatura dos filmes foi obtida pesando as amostras em uma balança analítica e dividindo pelo tamanho da área da amostra dos filmes (2 cm<sup>2</sup>). O teste de umidade envolveu a colocação das amostras em uma estufa a 105°C por 24 horas, seguida de pesagem.

Para determinar a solubilidade, as amostras foram adicionadas em erlenmeyers contendo 50mL de água destilada por 24 horas em uma incubadora com agitação orbital à



65 rpm a 25°C. A permeabilidade ao vapor d'água (PVA) foi medida usando recortes circulares dos filmes para vedar a tampa de frascos de vidro contendo cloreto de cálcio anidro seco, então os frascos foram colocados em dessecador com umidade relativa de 68%, os frascos foram pesados no início e diariamente por 10 dias, três vezes ao dia.

Todas as análises foram realizadas em quintuplicatas.

## RESULTADOS

A análise das propriedades dos filmes revelou que não houve diferenças significativas na espessura e gramatura, indicando uma distribuição uniforme da solução filmogênica nas formas. A espessura variou de 0,112 a 0,129 mm, mantendo-se estatisticamente iguais. Da mesma forma, a gramatura que variou de 0,0173 a 0,0228 g/cm<sup>2</sup>, sem diferenças estatisticamente significativas. Como a espessura influencia diretamente as propriedades mecânicas dos filmes flexíveis, a uniformidade é crucial para garantir o desempenho consistente desses materiais, conforme sugerido por Moraes (2009).

Quanto aos resultados de umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água (PVA), eles estão apresentados na Tabela 1. A análise da umidade revelou que não houve diferença significativa entre os filmes preparados com os NADES CLC:GL 1:2 e CLC:GL 1:3, mas houve diferença significativa destes em relação ao filme padrão preparado com glicerol. Além disso, pode-se observar que os filmes com NADES CLC:GL 1:2 e CLC:GL 1:3 apresentaram teores de umidade inferiores ao filme padrão (GL).

**Tabela 1 – Resultados de umidade, solubilidade e PVA**

Filmes	Umidade (%)	Solubilidade (%)	PVA (g/dia.m.Pa)
GL	8,0429 <sup>a</sup> ±0,5229	47,9066 <sup>a</sup> ±2,9675	1,7000x10 <sup>-5a</sup> ±7,3830x10 <sup>-7</sup>
CLC:GL 1:2	4,7312 <sup>b</sup> ±0,1180	64,4094 <sup>b</sup> ±2,3931	1,4000x10 <sup>-5b</sup> ±2,2106 x10 <sup>-7</sup>
CLC:GL 1:3	5,2709 <sup>b</sup> ±1,2261	74,8692 <sup>c</sup> ±3,6970	1,1000x10 <sup>-5b</sup> ±5,3306 x10 <sup>-7</sup>

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

Fonte: Autoria própria (2023).

A análise de solubilidade permitiu identificar diferenças significativas entre os três filmes testados. Observa-se que o filme padrão preparado com GL apresentou menor solubilidade em água em relação aos outros dois preparados com os NADES, e que o aumento da quantidade mássica de glicerol no NADES proporcionou a obtenção de um filme mais solúvel em água.

Quanto à permeabilidade ao vapor d'água (PVA), que avalia a passagem de umidade através do filme, os resultados variaram de 0,000011 a 0,000017, sem diferenças significativas entre os filmes preparados com os NADES CLC:GL 1:2 e CLC:GL 1:3, mas com diferenças significativas entre estes e o filme padrão preparado com GL. Pode-se verificar ainda que os filmes preparados com NADES como plastificante apresentaram menores valores de PVA, sugerindo que os NADES podem ser promissores plastificantes para a obtenção de filmes de amido de mandioca.



## CONCLUSÃO

Em resumo, os filmes de amido desenvolvidos com Solventes Eutéticos Naturais Profundos (NADES) como plastificante mostraram propriedades uniformes e melhores resultados em relação a umidade e permeabilidade ao vapor d'água (PVA). A uniformidade na espessura e gramatura dos filmes é fundamental para seu desempenho, logo a técnica empregada se mostrou adequada. Além disso, os NADES reduziram os teores de umidade e de PVA dos filmes em comparação com o filme padrão.

Esses resultados sugerem que os NADES têm potencial para aprimorar propriedades de barreira dos filmes de amido, tornando-os adequados para aplicações em embalagens para alimentos. A utilização de NADES não apenas melhora as propriedades dos filmes, mas também oferece benefícios ambientais, contribuindo para a busca por soluções sustentáveis na indústria. Portanto, essa abordagem representa um avanço promissor na produção de materiais biodegradáveis com potencial para reduzir o impacto ambiental associado às embalagens plásticas convencionais.

## Agradecimentos

Agradecimentos à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) por fornecer um suporte fundamental para a realização deste projeto, como o acesso aos laboratórios, equipamentos e materiais de pesquisa. Também expressei minha gratidão à Professora Dra. Mirela Vanin dos Santos Lima, pela orientação valiosa e apoio constante. Também agradeço aos amigos e parceiros que contribuíram de maneira significativa para o sucesso deste trabalho.

## Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, I. M. G. **Influência de líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos sobre as propriedades físico-químicas de filmes à base de amido**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharelado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, Areia, Paraíba, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/17711/1/IMGA24062020-MQ043.pdf>. Acesso em: 23 jul. 2023.

BRITO, G. F. *et al.* Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6 n. 2, p. 127-139, 2011. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/289427889\\_Biopolimeros\\_polimeros\\_biodegradaveis\\_e\\_polimeros\\_verdes](https://www.researchgate.net/publication/289427889_Biopolimeros_polimeros_biodegradaveis_e_polimeros_verdes). Acesso em: 23 jul. 2023.

BRODNJAK, U. V. Improvement of physical and optical properties of chitosan-rice starch films pre-treated with ultrasound. **Bulgarian Chemical Communications**. v. 49, n. 4, p. 859-867, 2017. Disponível em: [http://appswebofknowledge.ez15.periodicos.capes.gov.br/full\\_record.do?product=WOS&search\\_m](http://appswebofknowledge.ez15.periodicos.capes.gov.br/full_record.do?product=WOS&search_m)



[ode=GeneralSearch&qid=1&SID=8CuH7cEpFM6Qw3vxsyF&page=1&doc=1&cacheurlFromRig htClick=no](#). Acesso em: 13 jun. 2023.

CAMPAGNER, M. R. *et al.* Polymeric films based on starch and lignosulfonates: preparation, properties and evaluation of biodegradation. **Polímeros**, v. 24, n. 6, p. 740-751, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1700>. Acesso em: 13 jun. 2023.

CAZÓN, P. *et al.* Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloid**, v. 68, p. 136- 148, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X16304155?via%3Dihub>. Acesso em: 12 jul. 2023.

JIANG, T. *et al.* Starch-based biodegradable materials: challenges and opportunities. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, p. 8-18, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S254250481930051X?via%3Dihu>. Acesso em: 13 jul. 2023.

LANDIM, A. P. *et al.* Sustentabilidade quanto às embalagens no Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.26, p.82-92, 2016. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/Mnh695j5cVys99xsSSx54WM/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 23 jul. 2023.

MAIA, R. A. **Novos solventes eutéticos profundos baseados no núcleo benzalcônico e sua aplicação na formulação de filmes biodegradáveis**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Licenciatura em Química) – Universidade Federal da Paraíba, Areia, Paraíba, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/17719>. Acesso em: 13 jul. 2023.

MOLIN, B. D. **Obtenção e caracterização de filmes de amido termoplásticos (TPS) adicionados de nanocelulose pela técnica casting film utilizando solvente natural eutético (NADES)**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, 2022. Disponível em: Acesso em: 1 set. 2023.

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: 1 set. 2023.

OLIVEIRA, M. C. B. R. **Gestão de resíduos plásticos pós-consumo: perspectivas para a reciclagem no Brasil**. 2012. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: [http://www.ppe.ufri.br/images/publica%C3%A7%C3%B5es/mestrado/Maria\\_Clara\\_Brandt.pdf](http://www.ppe.ufri.br/images/publica%C3%A7%C3%B5es/mestrado/Maria_Clara_Brandt.pdf). Acesso em: 13 jul. 2023.